



Tiago Filipe Ferreira
Polónio

Tratamento de Efluentes da Indústria de pasta Kraft
por Oxidação Fotocatalítica



**Tiago Filipe Ferreira
Polónio**

**Tratamento de Efluentes da Indústria de pasta Kraft
por Oxidação Fotocatalítica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Engenheiro António Paulo Mendes de Sousa, do RAIZ, e da Doutora Ana Luísa Daniel da Silva, Investigadora Auxiliar no Laboratório Associado CICECO do Departamento Química da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto PROTEUS - POCI-01-0247-FEDER-017729, financiado pelo Portugal 2020 através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), enquadrado no Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI).

Dedico este trabalho aos meus pais

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Cristina Estrada Morais Gonçalves de Sousa
Bolseira de Pós-Doutoramento, CICECO - Universidade de Aveiro

Mestre António Paulo Mendes de Sousa
Especialista, RAIZ- Instituto de Investigação da Floresta e Papel

agradecimentos

Ao longo deste trabalho tive a oportunidade de trabalhar com diversas pessoas que possibilitaram o seu desenvolvimento e que, por isso, merecem um agradecimento especial.

Primeiramente queria agradecer à Doutora Ana Luísa Daniel da Silva pela orientação e auxílio que me deu nas diversas fases do trabalho, e que assim permitiu a conclusão do mesmo.

Gostaria também de agradecer ao RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel, nomeadamente aos engenheiros António Paulo Mendes de Sousa e Luís Medeiros Machado, pela oportunidade de desenvolver este trabalho e pela orientação prestada. Gostaria também de agradecer a simpatia e o auxílio da Teresa Rodrigues e de todos os técnicos e bolseiros do RAIZ com quem tive a oportunidade de me cruzar.

Também gostaria de agradecer a todos os bolseiros e professores do CICECO, pela disponibilidade que demonstraram.

Agradeço também à Sara Azevedo e aos meus amigos pelo incentivo e pelo apoio incondicional que recebi.

Por último, queria agradecer aos meus pais e família pelo apoio que me deram, e por me concederem a oportunidade de estar nesta fase da minha vida.

palavras-chave

Fotocatálise, Dióxido de titânio, Compostos halogenados adsorvíveis, Carência química de oxigénio, Pasta kraft.

resumo

A indústria da pasta de papel requer a utilização de elevadas quantidades de água no seu processo, o que origina a produção de um elevado volume de efluentes cujo tratamento é necessário antes de libertados em rios e mares adjacentes. De facto, devido à natureza dos compostos químicos usados, nomeadamente no branqueamento das pastas, estes efluentes contêm compostos orgânicos halogenados que podem exercer efeitos nocivos no ambiente e saúde humana se despejados no meio-ambiente. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a redução do teor de compostos halogenados adsorvíveis (AOX) e de carência química de oxigénio (CQO) de efluentes resultantes da produção da pasta de papel, pelo processo kraft, por fotocatalise heterogénea com dióxido de titânio (TiO_2) e radiação ultravioleta, com adição de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) como agente oxidante. O estudo foi realizado utilizando um foto-reator laboratorial, em condições “batch”.

Numa fase inicial procedeu-se ao estudo do tratamento de efluentes recolhidos em 3 pontos distintos do processo de uma fábrica de produção de pasta de papel (D0, ETP e ETB), e que portanto apresentavam distinta composição e pH. Após 4 horas de tratamento, à temperatura ambiente, obteve-se uma considerável percentagem de redução de AOX em qualquer um dos efluentes tratados, sendo a menor 83% e a maior 99%, e percentagens menores na diminuição de carga de CQO, entre 11% e 47%, o que sugere que a fotodegradação é um tratamento menos eficiente na redução do CQO.

Posteriormente, realizou-se um estudo de arranjo composto central Box-Wilson ²², com o objetivo de determinar as concentrações ótimas de TiO_2 e H_2O_2 , que permitam obter a máxima redução de AOX e CQO no efluente D0. Para a eliminação do AOX obtiveram-se concentrações de 1.17 mg/L de TiO_2 e 2.56 mL/L de H_2O_2 e para eliminação do CQO, obtiveram-se concentrações de 1.7 mg/L de TiO_2 e 4.6 mL/L de H_2O_2 .

Sendo o objetivo a longo prazo a implementação do tratamento numa escala industrial, aproximaram-se algumas condições de operação em laboratório às condições industriais, nomeadamente o aumento da temperatura para 60°C e a redução do tempo máximo de tratamento para 1 hora. Verificou-se que em condições de fotólise, os resultados obtidos na redução de AOX foram satisfatórios, pois decorridos 20 minutos de tratamento, o AOX foi reduzido em 40%. Este método não se mostrou eficiente na eliminação do CQO, pois a redução é de apenas 4% após 1 hora. Efetuando o tratamento com condições otimizadas para o AOX, obtém-se uma redução de 66% de AOX e de 29% de CQO, nos primeiros 10 minutos e de 81% de AOX e 33% de CQO após 1 hora de exposição. Foi também testado o tratamento a 60°C utilizando as concentrações ótimas determinadas para o CQO, o que resultou na eliminação de 60% do AOX e de 40% do CQO após 10 minutos de operação e de 78% de AOX e de 46% de CQO em após 1 hora de tratamento.

keywords

Photocatalysis, Titanium dioxide, Adsorbable organic halogen compounds, Chemical oxygen demand, Kraft pulp.

abstract

Pulp and paper industry requires large amounts of water within its process, which leads to the production of a very high number of effluents, which requires treatment before being released on adjacent rivers and sea. Due to the nature of the chemical products used, specifically on the pulp bleaching, these effluents contain adsorbable organic halogen compounds which can produce noxious effects to the surroundings and human health if released on the environment. With that in mind, this thesis has the goal of reducing adsorbable organic halogen compounds (AOX) and the chemical oxygen demand (CQO) from effluents, originated from Kraft pulp making processes, through heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide (TiO_2) and ultraviolet radiation, with addition of hydrogen peroxide (H_2O_2). This study was conducted using a laboratorial batch photoreactor

Firstly, the study of the treatment of effluents collected at three distinct points in the Kraft pulp production Plant (D0, ETP and ETB), presenting distinct composition and pH, was performed. After 4 hours of treatment at room temperature, a high reduction of AOX was observed for all the effluents tested, ranging from 83% to 99%, and lower percentages in the reduction of CQO, from 11% to 47%, which suggests that photodegradation is a less efficient treatment for COD reduction.

Then, a 2^2 Box-Wilson central composite design was done with the aim of determining the optimal TiO_2 e H_2O_2 concentrations, which would guarantee the maximum decrease of AOX and CQO in the effluent D0. For the reduction of AOX, concentrations of 1.17 mg/L of TiO_2 and 2.56 mL/L of H_2O_2 were obtained and for the reduction of CQO the optimal concentrations were 1.7 mg/L of TiO_2 e 4.6 mL/L of H_2O_2 .

Since the ultimate goal of this work is the implementation of the treatment at industrial scale, some laboratorial conditions were approximated to the industrial scale, specifically the increase of the treatment temperature to 60°C , which coincides with the effluent temperature, and the reduction of the treatment time to a maximum of 1 hour. Operating in photolysis, the results obtained for the reduction of AOX were satisfactory, as after 20 minutes, 40% of AOX was eliminated. In the reduction of CQO this treatment was not effective, since after 1 hour the reduction was only 4%. Using the optimal conditions for AOX removal, it was verified a reduction of 66% of AOX and 29% of CQO after 10 minutes and 81% of AOX and 33% of CQO after 1 hour of exposure. Treatment using the optimal conditions for CQO removal was also studied at 60°C , which resulted in the reduction 60% of AOX and 40% of CQO, after 10 minutes of treatment and of 78% of AOX and of 46% of CQO, after 1 hour.

Índice

Índice de Tabelas	xv
Índice de Figuras	xvi
Lista de Abreviaturas.....	xvii
Introdução e Objetivos.....	1
Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Indústria e produção da pasta e do papel	3
2.1.1 Indústria da pasta e do papel em Portugal.....	3
2.1.2 Processo de produção	4
2.1.3 Efluentes da produção de pasta e de papel	5
2.2. Processos de Oxidação Avançados	7
2.2.1 Processos de Oxidação Avançados Homogéneos	7
2.2.2 Processos de Oxidação Avançada Heterogéneos	9
2.3. Dióxido de Titânio:	13
2.3.1 Propriedades	13
2.3.2 Produção.....	14
2.3.3 Aplicações	15
Materiais e Métodos	17
3.1. Materiais	17
3.2. Fotoreator.....	17
3.3. Procedimento para os ensaios de fotocatalise.....	19
3.3.1 Procedimento geral.....	19
3.3.2 Ensaios preliminares	19
3.4. Otimização das condições de fotocatalise	20
3.5. Métodos analíticos	22
3.5.1. Determinação do teor de AOX.....	22
3.5.2. Determinação do teor de CQO	22
3.6. Instrumentação.....	23
3.6.1. Difração de raios-X (DRX)	23
3.6.2. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM):.....	23
Resultados e Discussão	25
4.1. Caracterização do TiO ₂ P25.....	25

4.2. Caracterização dos efluentes	27
4.3. Ensaios preliminares de fotocatalise	28
4.4. Otimização das condições de fotocatalise	37
4.5. Efeito do tempo e temperatura de tratamento para as condições otimizadas	43
Conclusões e Perspetivas de trabalho futuro	47
Referências Bibliográficas	49
Anexos.....	54
Anexo A - Tabelas de Resultados dos ensaios preliminares	55
Anexo B - Cálculo das concentrações ótimas para redução do AOX:	58
Anexo C - Tabelas de Resultados dos ensaios de estudo de tempo e temperatura	59

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Estudos de tratamento de efluentes da indústria da pasta e do papel por fotocatalise reportados na literatura.....	12
Tabela 2 - Condições utilizadas nos ensaios preliminares de fotocatalise	20
Tabela 3 - Matriz das condições para planeamento fatorial Box-Wilson	21
Tabela 4 - Condições iniciais dos efluentes em estudo	27
Tabela 5 - Matriz das Condições do planeamento e resultados da % de redução de AOX e CQO	38

Índice de Figuras

Figura 1 - Ilustração de transição do eletrão da banda de valência para a banda de condução do catalisador	9
Figura 2 - Utilizações do dióxido de titânio	16
Figura 3 – Montagem experimental incluindo o fotoreator/lâmpada e o banho de refrigeração	18
Figura 4 - Lâmpada de radiação UV	18
Figura 5 - Difractograma de pós do TiO ₂ P25.....	25
Figura 6 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento do TiO ₂ P25	26
Figura 7 - Quantidade de AOX no D0 em função do Tempo de exposição.....	28
Figura 8 - Percentagem de AOX removido no D0 em função do Tempo de exposição	28
Figura 9 - Quantidade de AOX no ETP em função do Tempo de exposição	30
Figura 10 - Percentagem de AOX removido no ETP em função do Tempo de exposição	30
Figura 11 - Quantidade de AOX no ETB em função do Tempo de exposição	31
Figura 12 - Percentagem de AOX removido no ETB em função do Tempo de exposição.....	31
Figura 13 - Quantidade de CQO no D0 em função do Tempo de exposição.....	33
Figura 14 – Percentagem de CQO removido no D0 em função do Tempo de exposição.....	33
Figura 15 - Quantidade de CQO no ETP em função do Tempo de exposição.....	34
Figura 16 - Percentagem de CQO removido no ETP em função do Tempo de exposição	34
Figura 17 - Quantidade de CQO no ETB em função do Tempo de exposição	36
Figura 18 - Percentagem de CQO removido no ETB em função do Tempo de exposição.....	36
Figura 19 - Arranjo de pontos do CCD Box-Wilson.....	38
Figura 20 - Superfície de resposta em relação ao AOX.....	39
Figura 21 – Curva de nível em relação ao AOX	39
Figura 22 - Análise Residual: valores residuais em função de valores estimados no estudo de concentrações ótimas para AOX	40
Figura 23 - Resposta de superfície em relação ao CQO.....	41
Figura 24 – Curva de nível em relação ao CQO	41
Figura 25 - Análise Residual: valores residuais em função de valores estimados no estudo de concentrações ótimas para CQO	42
Figura 26- Percentagem de Redução de AOX em condições otimizadas em função do tempo de exposição	44
Figura 27- Percentagem de Redução de CQO em condições otimizadas em função do tempo de exposição	45

Lista de Abreviaturas

α	Distância entre ponto central e pontos axiais	
AOP	Processos de oxidação avançados	
AOX	Compostos halogenados adsorvíveis	
CCD	Desenho composto central (<i>Central Composite Design</i>)	
CQO	Carência química de oxigênio	
D0	Estágio de branqueamento D0	
DRX	Difração de raios X	
e_{bc}^-	Eletrão na banda de condução	
ECF	<i>Elemental Chlorine Free</i>	
EP	Extração alcalina	
ETB	Entrada do tratamento biológico	
ETP	Entrada do tratamento primário	
h_{bv}	Lacuna na banda de valência	
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento	
T	Temperatura	°C
TCF	Totally Chlorine Free	
tSA	Tonelada seca ao ar	
UV	Ultravioleta	

Introdução e Objetivos

Este trabalho consiste no estudo do tratamento de efluentes da indústria da pasta e do papel com oxidação fotocatalítica, com ação de uma lâmpada de radiação ultravioleta, e utilizando dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador e peróxido de hidrogénio (H_2O_2) como agente oxidante, tendo em vista a remoção de compostos halogenados adsorvíveis (AOX) e da redução carência química de hidrogénio (CQO). Os compostos AOX englobam um número de diferentes compostos orgânicos contendo cloro, iodo e bromo, que possuem propriedades tóxicas e são de difícil degradação, pondo em perigo a fauna e flora aquática presente caso os efluentes sejam despejados no meio-ambiente. A carência química de oxigénio representa a carga de matéria orgânica do efluente, e assim, a quantidade de oxigénio necessária para a decompor.

O tratamento dos efluentes foi estudado à escala laboratorial utilizando um fotoreator com uma lâmpada de radiação UV. Os ensaios foram programados utilizando uma metodologia de planeamento fatorial com duas variáveis, para assim determinar os valores ótimos da concentração de TiO_2 e de H_2O_2 que permitem atingir uma maior capacidade de remoção de AOX e CQO.

Caso o tratamento dos efluentes se mostre efetivo utilizando oxidação fotocatalítica, um passo seguinte poderá ser o estudo do scale-up do processo, e assim, proceder ao tratamento dos efluentes provenientes das fábricas de pasta e papel, de modo a reduzir os impactos ambientes que estes causam.

Revisão Bibliográfica

2.1. Indústria e produção da pasta e do papel

2.1.1 Indústria da pasta e do papel em Portugal

A indústria da pasta e do papel tem como objetivo a transformação da madeira em pasta celulósica e posterior produção do papel.

Em Portugal, a produção de papel começou no século XIV, tendo as primeiras fábricas começado atividade no século XVIII. Atualmente a CELPA, Associação da Indústria Papeleira, formada em 1993, associa 7 empresas nacionais de pasta e papel, o que corresponde à totalidade da produção nacional de pastas para papel de fibra virgem, e cerca de 80% da produção nacional de papel. [1]

A indústria de pasta e papel apresenta um importante contributo na economia portuguesa, sendo o 7º maior setor de exportações, através de dados de 2010. Trata-se também de um setor exportador líquido, o que significa que a quantidade de exportações é superior às importações, neste caso cerca de 41%. [2]

The Navigator Company teve o início de atividade em Cacia, no ano de 1953, com a produção de pasta crua de pinho. Em 1957, a fábrica de Cacia tornou-se a primeira, a nível mundial, a introduzir a produção de pasta de papel, a partir do eucalipto, pelo processo Kraft. Partindo desse processo, foi planeada a Socel – Sociedade Industrial de Celulose, uma unidade industrial focada na produção de pasta branqueada, a partir do eucalipto, sediada em Setúbal.

Em 1965, The Navigator Company entrou também na produção, e consequente comercialização, de papel, com a construção da Inapa, Indústria Nacional de Papéis, S.A., que visava a produção de papel fino de impressão e escrita.

Em 1976, a Portucel – Empresa de Celulose e Papel foi criada, resultante do processo de nacionalização da indústria de celulose. Seguiu-se o arranque da fábrica de pasta, sediada na Figueira da Foz, a Soporcel. [3]

Em Setembro de 1995, foi decidida a constituição do RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel, que iniciou atividade em Janeiro de 1996. [4]

O RAIZ, situado na Quinta de S. Francisco, em Eixo, Aveiro, é um organismo sem fins lucrativos, privado, que conta como sócios e financiadores, The Navigator

Company, e as Universidades de Coimbra, de Lisboa e também de Aveiro. O RAIZ foi criado de modo a proceder à investigação, formação especializada e providenciar apoio tecnológico no setor florestal e papelero. Assim, o RAIZ tem como objetivo a criação de tecnologias, a partir de conhecimentos, de modo a aumentar a produtividade florestal, mantendo uma sustentabilidade florestal, aumentando também a qualidade da fibra produzida e baixando o custo da madeira.

A atividade do RAIZ pode ser dividida em 3 campos. A Investigação aplicada, tanto Industrial como Florestal, é realizada após planeamento e com objetivos traçados. Também são realizados projetos de Consultoria para empresas sócias e não sócias do RAIZ. Finalmente, a linha da Formação visa à disponibilização de quadros especializados para as áreas relevantes da indústria de pasta e papel.

2.1.2 Processo de produção

Relativamente ao processo de produção de pasta e papel, primeiramente é necessário fazer o tratamento da madeira. Assim, as árvores são abatidas e os troncos de madeira são recolhidos e cortados em pedaços menores, designados como aparas.

Segue-se a fase do cozimento, que visa separar as fibras de celulose da lenhina, obtendo a pasta crua. Os processos mais utilizados para este efeito são de origem mecânica e química.

No processo mecânico, a madeira é prensada contra um rolo giratório constituído por material abrasivo, de modo a separar as fibras mecanicamente. Devido ao desgaste físico das fibras processadas desta maneira e ao facto de as fibras não serem completamente separadas da lenhina, a pasta resultante tem uma qualidade inferior em relação aos restantes processos. Ainda assim, como o processo mecânico não desfaz completamente as fibras, o rendimento ronda os 90 a 95%, fazendo deste processo ideal para produtos que não necessitam de papel de alta qualidade, como jornais. [5]

No processo químico, as fibras de celulose são separadas por ação de produtos químicos, na presença de calor e sobre elevada pressão. O processo mais utilizado na indústria é o Processo Kraft, onde as aparas são tratadas com uma solução de hidrossulfeto de sódio (NaHS) e hidróxido de sódio (NaOH), sob elevada pressão, separando assim as fibras da lenhina. A pasta produzida pelo processo Kraft tem uma cor clara, o que facilita o seu branqueamento, e o papel resultante da utilização deste processo tem uma elevada

qualidade e resistência. A desvantagem deste processo é o baixo aproveitamento da matéria-prima, na ordem dos 40 a 50%. [6]

A fase seguinte é o branqueamento, que consiste em remover a lenhina que ainda existe na pasta, com tratamento em vários estágios usando agentes oxidantes, de modo a atingir a cor branca e o brilho desejado. [7] O processo mais utilizado no branqueamento é chamado de branqueamento *Elemental Chlorine Free* (ECF), ou seja, branqueamento sem a utilização de cloro elementar, como o caso do gás Cl_2 , sendo substituído pelo dióxido de cloro (ClO_2), o principal agente branqueador deste processo. O processo de branqueamento está dividido em vários estágios, sendo que primeiramente é removida a lenhina da pasta, seguida pela remoção dos resíduos de lenhina. A sequência dos estágios utilizados envolve uma combinação de estágios utilizando diferentes agentes, nomeadamente ozono, dióxido de cloro e peróxido de hidrogénio, estágio com oxigénio e hidrolisação com ácido a temperatura elevada. A sequência utilizada é da escolha da indústria, tendo em conta fatores como custos de operação e produtos químicos, rendimentos, e flexibilidade e restrições de processo. Os estágios que mais contribuem para a formação de AOX são os estágios com dióxido de cloro, cujo efluente é tratado neste trabalho, e a extração alcalina.

Uma alternativa ao ECF é o branqueamento *Totally Chlorine Free* (TCF) [7], que se abstém da utilização de qualquer produto químico que contenha cloro. Assim os principais agentes branqueadores são o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) em combinação com ozono (O_3) e ácido peracético ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$).

2.1.3 Efluentes da produção de pasta e de papel

Tanto o processo ECF como TCF apresentam efluentes com toxicidades baixas, e embora o processo ECF tenha presente compostos químicos com cloro, as emissões de compostos orgânicos clorados e compostos fenólicos clorados são bastante baixas. [7]

É da utilização dos compostos clorados no branqueamento que resulta a formação do AOX. O impacto ambiental do AOX varia dependendo de qual o composto em questão. Os fenóis, compostos tóxicos, podem acumular nos organismos dos animais marinhos. As dioxinas são compostos lipofílicos e bioacumuláveis, e, segundo estudos realizados por agências de proteção ao ambiente, possuem propriedades cancerígenas. Ainda assim devido à utilização dos processos de ECF e TCF já não são detetadas dioxinas nos efluentes. [7] [8]

Para além da toxicidade, estes compostos não se degradam com facilidade, contribuindo assim para a poluição.

Outro parâmetro estudado neste trabalho é a Carência Química de Oxigénio (CQO), que representa a quantidade de oxigénio necessário para decompor completamente a matéria orgânica presente num determinado efluente. Assim como o AOX, o parâmetro CQO representa um conjunto de substâncias orgânicas libertadas e é um importante indicador de performance ambiental das indústrias de pasta e papel.

Devido à dependência, de oxigénio, destas substâncias para se decomporem, quanto menor o volume de água onde os efluentes são libertados, maior será o efeito adverso no ambiente.

Relativamente aos reguladores ambientais, um nível máximo de emissões associado às melhores técnicas disponíveis para a descarga direta de águas residuais de fábricas de pasta kraft branqueada, em águas recetoras, encontra-se tabelado segundo a Diretiva 2010/75/UE do Parlamento Europeu e do Conselho [9], sendo de 0.2 kg/tSA para o AOX, e de 20 kg/tSA de CQO. Com base nos documentos da União Europeia a fábrica da The Navigator Company em Setúbal emite 0.09 kg/tSA de AOX e 5.1 kg/tSA de CQO.

2.2. Processos de Oxidação Avançados

O processo investigado neste trabalho enquadra-se nos processos de oxidação avançados (AOP). Estes processos baseiam-se em reações químicas de oxidação, envolvendo radicais hidroxilo (OH^\cdot), que são altamente oxidantes e não seletivos e transformam a matéria orgânica presente no efluente, em dióxido de carbono, água e iões inorgânicos.[10] Estes processos podem ser uma alternativa viável aos processos físicos, biológicos e químicos que são atualmente usados no tratamento de efluentes industriais. Os AOP apresentam a capacidade de tratar materiais refratários, que resistem a tratamentos alternativos. [11] Estes processos envolvem também um baixo consumo energético, quando comparados por exemplo à incineração dos compostos. Em contrapartida, existe alguma dificuldade em fazer o *scale-up* destes processos para a escala industrial, devido a ser de difícil reprodução, por exemplo nos casos onde é necessária uma fonte de iluminação externa.

Estes processos estão divididos em duas categorias: processos homogéneos e processos heterogéneos.

2.2.1 Processos de Oxidação Avançados Homogéneos

Os processos homogéneos ocorrem numa só fase e têm como reagentes oxidantes, o ozono (O_3), peróxido de hidrogénio (H_2O_2) ou o reagente de Fenton. [12]

A utilização do ozono no tratamento de efluentes advém do facto do ozono poder oxidar os compostos reagindo diretamente com os mesmos, ou também pode produzir radicais hidroxilo ao ser decomposto. A utilização de oxidação através de ozono sem qualquer tratamento posterior consegue ser eficaz no tratamento de efluentes, nomeadamente na remoção de CQO, mas não são atingidas as percentagens de remoção que outros processos conseguem. Além disso, o ozono tem um tempo de meia vida curto, o que obriga a uma constante alimentação no processo, e, sendo um composto com um custo considerável para ser formado, este processo não apresenta a viabilidade dos restantes. [13]

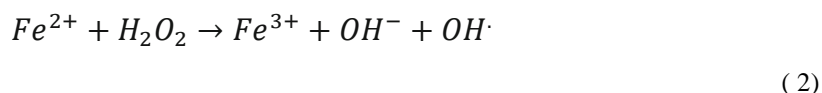
A utilização de peróxido de hidrogénio sob o efeito de radiação ultravioleta é uma forma simples de gerar radicais hidroxilo. A ligação O-O é quebrada, por ação da

radiação, e assim, são formados 2 radicais hidroxilo, como demonstrado pela equação 1: [11]

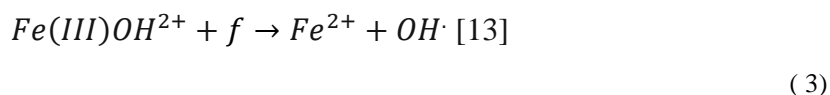


Onde f representa um fóton proveniente da radiação UV. Ainda que seja um método eficaz, a concentração de peróxido de hidrogénio não deve ser elevada, pois a concentrações altas o H_2O_2 tem a capacidade de reagir com os radicais hidroxilo formados, e assim prejudicar a reação de oxidação. [14]

O mecanismo do processo Fenton baseia-se na permuta de eletrões entre o peróxido de hidrogénio e o catalisador do processo, o ião Fe^{2+} , de modo a produzir radicais hidroxilo, capazes de oxidar os compostos orgânicos presentes num determinado efluente, como visto na equação 2: [15]



A incidência de radiação ultravioleta sobre o reagente de Fenton, uma mistura de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ião Fe^{2+} , é denominado como o processo foto-Fenton. Assim a radiação ultravioleta, é capaz de produzir radicais hidroxilo adicionais e, assim, aumentar a capacidade de degradação, como descrito na equação 3.



Alternativamente também é possível utilizar o processo foto-Fenton com radiação proveniente do sol, que apresenta vantagens como a segurança dos operadores e o baixo custo associado. [16]

Este processo mostra ser uma boa solução para efluentes que já foram submetidos a tratamentos anteriores, mas tem uma menor eficácia quando aplicado em efluentes com elevada quantidade de carga de poluentes, devido à menor capacidade da radiação. [13]

2.2.2 Processos de Oxidação Avançada Heterogêneos

Os processos de oxidação avançada heterogêneos ocorrem na presença de duas fases, sólida e líquida, sendo a fase sólida o catalisador, usualmente um semicondutor, que age como catalisador. Um semicondutor é um composto que apresenta propriedades intermédias entre um condutor e um isolante, com uma condução variável. Assim um semicondutor vai ter uma condutividade maior quando a sua temperatura subir e uma resistência maior quando a temperatura for menor. Estes compostos tem utilidade na fotocatalise devido à sua banda de valência praticamente preenchida e banda de condução praticamente vazia. [17] Alguns exemplos de semicondutores utilizados como fotocatalisadores são o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe_2O_3), trióxido de tungstênio (WO_3) ou o dióxido de estanho (SnO_2). Entre os anteriores, destaca-se o dióxido de titânio como semicondutor mais utilizado pois é insolúvel em água, pode ser usado em meios com diferentes pH's e não apresenta características tóxicas. [18]

Nos processos de oxidação avançada com ação da luz, um elétron excitado (e_{bc}^-) passa da banda de valência para a banda de condução, sendo a diferença de energia entre as bandas chamada o hiato energético. Na posição do elétron extraído na banda de valência vai ficar uma lacuna eletrônica (h_{bv}), como demonstrado na equação 4 e ilustrado na figura 1. [19] [20]

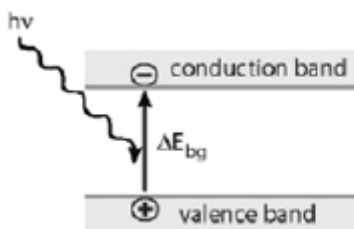
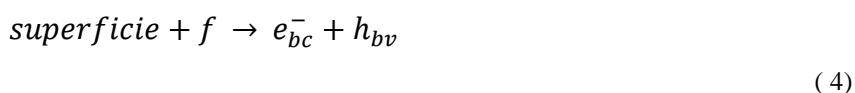
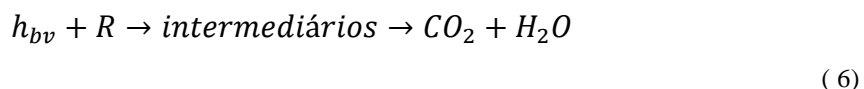


Figura 1 – Partícula semicondutora - transição do elétron da banda de valência para a banda de condução do catalisador sob a ação de luz

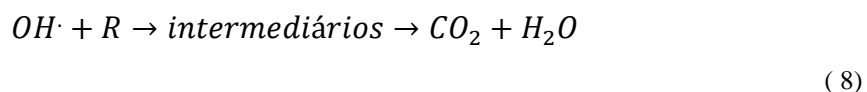
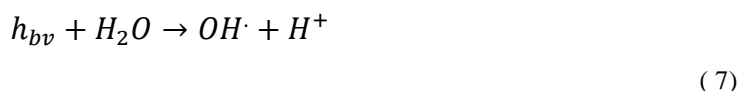
Na fotocatalise utilizando TiO_2 , que foi o fotocatalisador selecionado para este trabalho, formar-se-á o par elétron/lacuna na banda de condução e na banda de valência, respetivamente, (equação 5) desde que o fotão tenha uma energia igual ou superior a 3.2 eV, que corresponde ao hiato energético do dióxido de titânio (anatase). Por esta razão o TiO_2 é foto-activo com radiação UV.



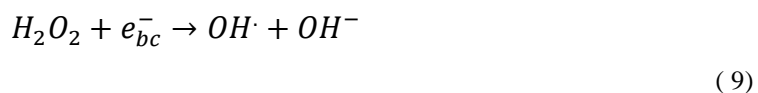
A lacuna energética formada (h_{bv}), age como um forte agente oxidante, e assim, tem a capacidade de oxidar diretamente os compostos orgânicos (R) em dióxido de carbono e água, como indicado na equação 6: [21]



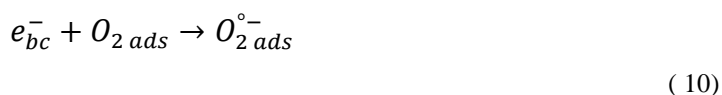
Para além da oxidação direta, a lacuna (h_{bv}) pode reagir com a água, de modo a gerar radicais hidroxilo (OH^\cdot), que, tal como descrito antes, têm com elevada capacidade de oxidação e, quando aplicado nos compostos orgânicos, vai convertê-los em dióxido de carbono e água, como mostram as equações 7 e 8:



Neste estudo para além do TiO_2 adicionou-se peróxido de hidrogénio (H_2O_2) como agente oxidante. A adição de H_2O_2 permite a geração de radicais hidroxilo adicionais [22], aumentando assim a capacidade de oxidação dos compostos orgânicos, como demonstrado na equação 9.



Um exemplo de processo heterogêneo, semelhante ao utilizado neste trabalho, é a oxidação fotocatalítica como dióxido de titânio e oxigénio [13], sendo a única diferença a utilização de oxigénio como agente oxidante, no lugar do peróxido de hidrogénio. Assim, o eletrão é captado pelo oxigénio formando o ião superóxido, como demonstrado na equação abaixo, e assim assegurando que o eletrão não volte a preencher a lacuna eletrónica, na banda de valência.



Uma variante do processo estudado e que pode revelar um potencial interessante, é a utilização do sol como fonte de luz, em vez de lâmpada com radiação ultravioleta. É um processo apelativo devido à possível utilização de um recurso natural ilimitado e sem custos adicionais, em contraste com o perigo da radiação ultravioleta e elevado custo elétrico associado. Para além disso a radiação ultravioleta tem a capacidade de corroer e danificar certos materiais e, assim, implica um cuidado acrescido no planeamento do sistema. Foi estudada a remoção de CQO, através de oxidação fotocatalítica solar utilizando dióxido de titânio e também com óxido de zinco, onde foi possível concluir este processo é uma alternativa viável aos métodos com radiação ultravioleta, e que o óxido de zinco é um melhor semicondutor para este tipo de radiação. [13]

Outro processo heterogêneo, também com semelhanças em relação ao estudado, é a oxidação fotocatalítica com dióxido de titânio e cobre, onde é utilizado o ião metálico Cu (II) como aceitador de eletrões na fotocatalise. Este processo apresenta a vantagem de aplicação em efluentes com a presença de matéria orgânica e iões metálicos, pois não recorre à utilização de oxigénio. [23]

A fotocatalise heterogénea tem vindo a ser investigada para o tratamento de efluentes da indústria da pasta e do papel, utilizando diferentes sistemas e agentes oxidantes, tal como resumido na tabela 1.

Tabela 1 - Estudos de tratamento de efluentes da indústria da pasta e do papel por fotocatalise reportados na literatura

Efluente	Sistema	Radiação	Referência
Pasta Kraft	TiO ₂ e TiO ₂ /H ₂ O ₂	UV	[24]
Pasta Kraft Branqueada	TiO ₂ /H ₂ O ₂ e photo-Fenton	UV	[25]
Pasta Kraft Branqueada	TiO ₂	UV	[26]
Pasta de papel	TiO ₂	UV	[27]
Central de tratamento	Photo-Fenton	Solar	[28]
Pasta Kraft Branqueada	TiO ₂	UV	[29]
Pasta Kraft Branqueada	TiO ₂	UV	[21]
Pasta Kraft Branqueada	TiO ₂	UV	[30]
Licor de branqueamento	TiO ₂ e ZnO	UV e Solar	[31]
Pasta de papel	H ₂ O ₂ ; photo-Fenton e O ₃ /H ₂ O ₂	UV	[15]
Pasta de papel Branqueada	Photo-Fenton	Solar	[16]
Pasta de papel	H ₂ O ₂	UV	[32]

2.3. Dióxido de Titânio:

O dióxido de titânio (TiO_2) está disponível na natureza sob a forma dos minerais rutilo, anatase e brookita, sendo o último o mais raro e sem interesse comercial. O rutilo é o mineral mais comum e mais estável, tendo maior índice de refração, maior densidade relativa e estabilidade química do que a anatase. Além destes, podem ser produzidas sinteticamente três formas metaestáveis, monoclinica, tetragonal e ortorrômbicas e ainda cinco formas de alta pressão. Foi descoberto nos inícios do século XX, e foi primeiramente usado como pigmento no ano 1923, em França. [33]

2.3.1 Propriedades

O dióxido de titânio tem a aparência de um pó branco cristalino, inodoro, de pH neutro e insolúvel em água e solventes orgânicos. Possui um ponto de fusão de $1855\text{ }^\circ\text{C}$ e um ponto de ebulição na ordem dos 2500 a $3000\text{ }^\circ\text{C}$. O TiO_2 pode ser usado como partículas finas, com tamanhos entre 0.1 e $2.5\text{ }\mu\text{m}$, ou como nanopartículas, com tamanhos inferiores a 100 nm . As propriedades que tornam este composto bastante utilizado em pigmentos é o seu brilho e o seu elevado índice de refração, com um valor de $2,70$. O índice de refração alto significa que o pigmento consegue gerar a opacidade necessária com menor quantidade.

Relativamente à toxicidade, o dióxido de titânio é considerado tradicionalmente um material com baixo teor de toxicidade, ainda que, exposições extensas a elevadas concentrações de dióxido de titânio, possam ter efeitos cancerígenos. A principal forma de entrar no sistema humana é através da inalação das partículas, sendo também possível a ingestão de produtos alimentares, contendo TiO_2 , assim como absorvido pela pele, quando utilizados protetores solares onde o dióxido de titânio está presente. [34]

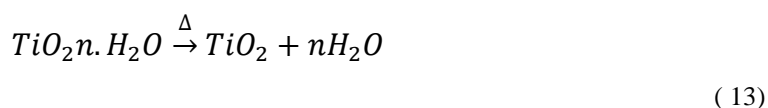
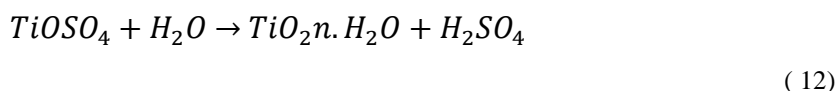
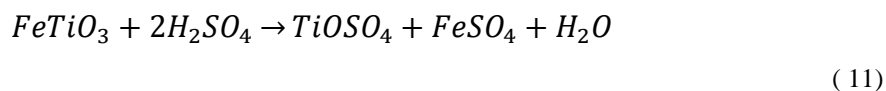
2.3.2 Produção

A ilmenite, um mineral natural com a fórmula FeTiO_3 e que contém 52% de TiO_2 , é uma das principais fontes para a produção de dióxido de titânio, sendo necessário proceder à purificação deste mineral.

A purificação dos minerais é utilizada devido à escassez de minérios de titânio, com elevada concentração de TiO_2 , para ser utilizado como matéria-prima nos processos de produção de dióxido de titânio. Para ser atingida essa purificação são principalmente utilizados dois métodos.

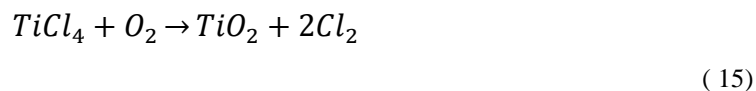
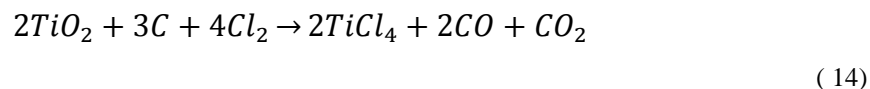
O primeiro processo passa por converter a ilmenite a escória de titânio, que contém entre 70 a 90% de TiO_2 , através de fundição em forno elétrico a arco. O segundo processo trata da transformação da ilmenite em “rutilo sintético”, que contém entre 90 e 96% de dióxido de TiO_2 , utilizando processos de redução e lixiviação com ácidos minerais. A nível industrial, os processos mais comuns para conseguir esta transformação são os processos de Becher e de Benilite. [35]

No processo sulfato, após a purificação dos minerais, é possível passar à produção de dióxido de titânio. Assim, o primeiro método utilizado para a produção foi o processo sulfato que é traduzido pelas equações 11, 12 e 13: [35]



A primeira equação traduz a dissolução da matéria-prima com ácido sulfúrico. A segunda equação descreve a hidrólise do TiOSO_4 presente no licor para a precipitação do dióxido de titânio hidratado. O precipitado de dióxido de titânio é filtrado para ser separado do ácido sulfúrico. A terceira equação mostra a calcinação do dióxido de titânio. O dióxido de titânio é calcinado e, como resultado, formam-se cristais de anatase ou rutilo e é removida a água e ácido sulfúrico restante. Os cristais sofrem posteriormente tratamentos químicos, de revestimento e secagem.

No processo cloreto ocorrem as reações descritas pelas equações 14 e 15:



Este processo começa por fazer reagir a matéria-prima, que neste caso não pode ser a ilmenite (a não ser que tenha uma pureza elevada), com cloro gasoso num reator de leito fluidizado a uma temperatura perto dos 1000°C, com a presença de coque como agente redutor. O tetracloreto de titânio resultante, em estado gasoso entra em contacto com tetracloreto de titânio líquido em reciclo, purificando assim o produto gasoso.

O tetracloreto de titânio purificado é arrefecido até condensar e, de seguida, alimentado a um reator de oxidação a uma temperatura de cerca de 1500°C, formando dióxido de titânio e cloro, utilizado em reciclo. Por fim, o dióxido de titânio é tratado quimicamente e secado.

Este processo resulta num produto com uma qualidade superior em relação ao obtido pelo processo sulfato, tem um menor impacto ambiental, menor uso de energia e quantidade de produtos não desejados. Como desvantagem, este processo requer a utilização de matéria-prima com elevada percentagem de dióxido de titânio na sua composição.

2.3.3 Aplicações

O dióxido de titânio tem como principal utilização, a formação de pigmento de cor branco, que posteriormente é usado na formação de tintas, revestimentos, plásticos papel, dentífricos e indústria alimentar. Devido a não descolorar perante radiação ultravioleta, é também utilizado na produção de protetores solares. A figura 2 representa uma distribuição da utilização de dióxido de titânio, a nível mundial. [36]

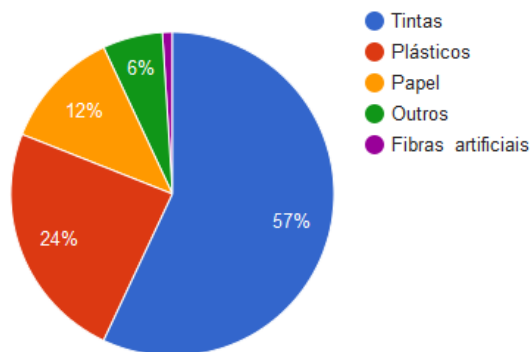


Figura 2 - Aplicações do dióxido de titânio

Para além destas utilizações, o dióxido de titânio, é utilizado como semiconductor no processo de oxidação fotocatalítica, como acontece no trabalho em estudo. Este composto é o semiconductor mais usual nestes processos, devido à sua toxicidade muito baixa, estabilidade térmica, insolubidade em água, e eficácia em meios com valores de pH diferentes. [18]

Relativamente à eficácia de cada uma das formas cristalinas do TiO_2 na fotocatalise, os estudos têm-se focado sobretudo na anatase e no rutilo, visto que é consideravelmente mais difícil preparar amostras puras de brookita. [37]

Os estudos revelam que a anatase apresenta melhor capacidade fotocatalítica, apesar de ainda não ter sido comprovada a razão pela qual isto se verifica. Ainda assim, causas possíveis podem advir do facto do hiato energético da anatase ser superior ao do rutilo, o que, ainda que reduza a percentagem de luz absorvida, torna o nível de energia máximo da banda de valência superior, o que aumenta a capacidade de oxidação dos eletrões e facilita a sua translação desde o TiO_2 até às moléculas adsorvidas. [38]

Materiais e Métodos

3.1. Materiais

O dióxido de titânio utilizado foi o AEROXIDE® TiO₂ P25, fornecido pela Evonik Industries. O produto é composto por uma mistura de anatase e rutilo, sendo o rácio aproximadamente 80:20. O composto encontrava-se na forma de pó branco, tendo as partículas um diâmetro à volta dos 21 nm, segundo as informações do fabricante.

O peróxido de hidrogénio utilizado foi uma solução aquosa, fornecida pela VWR Chemicals, com uma concentração de 30%.

Foram tratados efluentes recolhidos de 3 diferentes pontos de produção de uma fábrica de produção de pasta e papel.

O primeiro efluente a ser tratado foi um filtrado do estágio de branqueamento D0, o primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro, cujo objetivo é oxidar a lenhina residual ainda presente na fibra. De entre os efluentes estudados, é o que apresenta o pH mais ácido e a maior quantidade inicial de AOX e CQO.

O efluente seguinte, aqui designado por ETP, foi recolhido à entrada do tratamento primário. O tratamento primário tem como objetivo a remoção dos sólidos suspensos nos efluentes, sejam estes por exemplo areias ou fibras, através de processos físicos com o auxílio de sedimentadores. As partículas sólidas são separadas do efluente líquido por sedimentação e depositam no fundo do sedimentador, sendo designadas como lamas primárias. É um efluente de pH básico e com uma quantidade de AOX e CQO com valores intermédios aos dos restantes efluentes estudados.

O terceiro efluente, aqui designado por ETB, foi recolhido à entrada do tratamento biológico, o estágio que se segue ao tratamento primário. Neste estágio, o efluente é tratado por processos biológicos seguidos de processos físico-químicos. Nos processos biológicos podem ser utilizados tanques de lamas ativadas.

3.2. Fotoreator

O principal equipamento usado no decorrer deste trabalho foi o reator de fotocatalise (figura 3). Este equipamento tem uma capacidade de 200 mL e é constituído por duas peças na forma de colunas, que encaixam uma dentro da outra, a interior feita

de quartzo e a exterior de vidro. Este encaixe permite ao reator ter 3 camadas distintas. No interior é colocada a lâmpada fluorescente, sem entrar em contacto com nenhum composto. Na camada intermédia passa a água de refrigeração, proveniente do banho de refrigeração. Na camada mais exterior é colocado efluente a tratar.



Figura 3 – Montagem experimental incluindo o fotoreator/lâmpada e o banho de refrigeração

A lâmpada fluorescente utilizada nos ensaios, ilustrada na figura 4, é uma lâmpada de radiação UV de modelo SUPRATEC HTC 150-211, fornecida pela Osram com uma potência de 22 W para comprimento de onda UVA e 6 W para comprimento de onda UVB, potência nominal de 150000 W, corrente nominal de 1,5 A e tensão de 230 V.



Figura 4 - Lâmpada de radiação UV

3.3. Procedimento para os ensaios de fotocatalise

3.3.1 Procedimento geral

Os efluentes foram conservados no frigorífico ($T=5^{\circ}\text{C}$). Antes de iniciar o tratamento por fotocatalise, os efluentes foram mantidos numa estufa, sob agitação, até que a sua temperatura fosse idêntica à temperatura de trabalho do fotoreator. Posteriormente adicionou-se o catalisador (TiO_2) na proporção pretendida, que se dispersou primeiro durante alguns segundos utilizando banho de ultrassons e depois com um agitador magnético na ausência de luz. Finalmente adicionou-se o volume de peróxido de hidrogénio pretendido, antes de proceder à transferência da mistura para o fotoreator.

Simultaneamente, ligou-se o banho de refrigeração do Fotoreator até atingir a temperatura desejada (tipicamente 12°C), que será inferior à temperatura de trabalho do fotoreator. Usando água destilada para simular a amostra, ligou-se a lâmpada UV e monitorizou-se a temperatura da água. Quando a temperatura da água estabiliza, esta é substituída pela mistura de efluente com catalisador, que se encontrava na estufa a temperatura idêntica. Este é considerado o instante inicial do ensaio e é retirada uma alíquota, de 14 mL, da mistura para análise. No decorrer do ensaio retiram-se várias alíquotas, desligando-se a lâmpada UV no momento de recolha destas.

Após atingindo o equilíbrio, o efluente é retirado da estufa, e é retirada uma alíquota, que, como sucede com todas as alíquotas retiradas, é conservada com uma solução de 1M de ácido nítrico de modo a acidificar a amostra a um pH menor que 2.

Remove-se a água do reator, coloca-se o efluente e é iniciado o ensaio. Após o tempo de ensaio planeado, desliga-se a lâmpada e retira-se a alíquota.

3.3.2 Ensaio preliminares

Numa fase inicial averiguou-se se seria possível remover AOX e CQO dos efluentes utilizando sistema reator/lâmpada/catalisador (TiO_2) /agente oxidante (H_2O_2), e em que condições poderá conduzir a melhores resultados. Assim, foram realizados ensaios preliminares utilizando as condições de operação indicadas na tabela 2, e que foram aplicadas a cada um dos três efluentes estudados:

Tabela 2 - Condições utilizadas nos ensaios preliminares de fotocatalise

Volume de efluente (mL)	Concentração de TiO_2 (g/L)	Concentração de H_2O_2 (mL/L)	Tempo de exposição mínimo (h)
200	0	0	4
200	1	0	4
200	1	2.5	4

As concentrações de dióxido de titânio e peróxido de hidrogénio foram escolhidas com base em trabalhos publicados que utilizam o processo de fotocatalise para tratar efluentes com composição semelhante.

Em todos os ensaios utilizou-se um volume de efluente de 200 ml e o tempo mínimo de exposição à radiação foi de 4 horas, de modo a ser possível obter uma ideia da variação de AOX e CQO ao longo um período de tempo razoável. Os ensaios de fotocatalise foram realizados à temperatura ambiente ($T=22^\circ\text{C}$).

3.4. Otimização das condições de fotocatalise

O objetivo deste trabalho consiste em maximizar a remoção de AOX e de CQO dos efluentes estudados e, para isso, é necessário determinar o par das concentrações de catalisador (TiO_2) e agente oxidante (H_2O_2), que permitirá obter a remoção máxima dos poluentes. Uma estratégia possível para essa determinação seria o estudo extensivo de vários pares de variáveis de modo a conseguir, por tentativa e erro, encontrar aquele que garantiria melhores resultados. Esta abordagem ainda que possível, não seria viável neste trabalho devido às limitações de tempo e de materiais disponíveis. Assim, a alternativa passa pela utilização de uma técnica de desenho de experiências, concretamente o planeamento fatorial, uma estratégia estatística que permite a obtenção de dados com a realização do número mínimo de experiências para se confirmar estatisticamente a informação desejada.

Utilizou-se um planeamento fatorial *Box-Wilson* em arranjo central composto (*Central Composite*) 2^2 , isto é, com 2 variáveis independentes (fatores), a massa de

dióxido de titânio (X1) e o volume de peróxido de hidrogénio (X2), que foram variados em 2 níveis, como demonstrado pela tabela 3:

Tabela 3 - Matriz das condições para planeamento fatorial Box-Wilson

X1	X2	Massa de TiO₂ (g)	Volume de H₂O₂ (mL)
-1	-1	0.1	0.2
1	-1	0.3	0.2
-1	1	0.1	0.8
1	1	0.3	0.8
0	0	0.2	0.5
0	0	0.2	0.5
-1.41	0	0.06	0.5
1.41	0	0.34	0.5
0	-1.41	0.2	0.08
0	1.41	0.2	0.92
0	0	0.2	0.5
0	0	0.2	0.5

As variáveis de resposta (i.e. variáveis dependentes) foram as percentagens de redução de AOX e de CQO, que foram calculadas a partir dos valores de concentração de AOX e CQO após 2 horas de tratamento, dado que como indicado no capítulo de Resultados e Discussão, os ensaios preliminares indicaram uma maior redução de AOX e CQO nas primeiras 2 horas. Além disso, o facto de serem programados ensaios mais curtos, garante uma melhor gestão de tempo.

Os resultados obtidos foram analisados utilizando o software STATISTICA 10, utilizando a metodologia de superfície de resposta.

3.5. Métodos analíticos

Todas as alíquotas foram acidificadas até $\text{pH} \leq 2$ pela adição de pequenos volumes de HNO_3 1M, e conservadas a 5°C na ausência de luz, até se proceder à sua análise para determinar o teor de AOX e de CQO nas instalações do RAIZ.

3.5.1. Determinação do teor de AOX

O método utilizado na determinação de AOX baseia-se na norma ISO9562 [39] e permite determinar o teor total de compostos orgânicos halogenados adsorvíveis, contendo cloro, bromo ou iodo.

Neste procedimento, a amostra de efluente é colocada num balão Erlenmeyer de 250 mL, com a devida diluição e acidificada com HNO_3 , adicionando-se de seguida 50 mg de carvão ativado. A mistura é agitada durante duas horas para promover a adsorção dos compostos halogenados da amostra no carvão. Após as duas horas, a amostra deverá ser passada através de um filtro, por ação de vácuo de modo a que o filtro capte o carvão ativado, não sendo a partir daqui necessária a solução líquida.

O carvão é colocado num forno através de uma barca que o transporta para o interior. O filtro com o carvão é incinerado, em atmosfera de oxigénio a uma temperatura de 1000°C , num tubo de quartzo, que se encontra ligado a uma célula para titulação microcoulométrica. Forma-se ácido clorídrico na incineração que vai ser absorvido pelo eletrólito do equipamento e de seguida titulado por titulação microcoulométrica.

O valor indicado pelo microcoulómetro corresponde a uma carga com as unidades de microcoulombs, valor a partir do qual se calcula a concentração de AOX em mg/L.

3.5.2. Determinação do teor de CQO

O parâmetro CQO (Carência Química de Oxigénio) é por definição a concentração em massa de oxigénio equivalente à quantidade de dicromato consumido pelas matérias dissolvidas e em suspensão numa amostra de água, quanto tratada com este agente oxidante em condições estabelecidas. [40]

O valor de CQO é determinado após a digestão da amostra num reator. Para isso, a amostra é misturada com dicromato de potássio, que é um forte agente oxidante, e

aquecida durante duas horas. Assim, os compostos orgânicos da amostra vão reagir com o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), reduzindo-o ao íon crômio (Cr_3^+). De seguida usando um método de colorimetria é possível medir a quantidade de CQO, em mg/L, diretamente de um espectrofotómetro UV-Vis a um comprimento de onda de 620 nm.

3.6. Instrumentação

3.6.1. Difração de raios-X (DRX)

O difractograma de raios X do catalisador TiO_2 P25 foi obtido num difractómetro de raios-x Rigaku Geigerflex Dmax-C equipado com uma fonte de radiação monocromática Cu- $K\alpha$.

3.6.2. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM):

A morfologia das partículas de catalisador TiO_2 P25 foi analisada usando um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi SU70 operado a 15kV. Para a preparação da amostra dispersou-se uma pequena quantidade de TiO_2 em etanol utilizando um banho de ultrassons, e depositou-se uma gota da dispersão sobre uma lamela de vidro colada a um suporte de SEM com fita-cola de carbono. Depois de secar à temperatura ambiente, efetuou-se a deposição de carbono.

Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do TiO₂ P25

A composição do TiO₂ P25 em termos de fases cristalinas foi avaliada usando a técnica de difração de raios X de pós. A difração de raios X de pós é um método analítico que tem como principal função a identificação de fases cristalinas em materiais. Neste método são produzidos raios X num tubo, em vácuo e usualmente de vidro, através de aquecimento de um filamento presente no tubo. Quando o feixe de raios X incide num material cristalino, é difratado, resultando um padrão de intensidades, designado por difratograma, que pode ser relacionado com a estrutura do material.

Na Figura 5 apresenta-se o difratograma obtido.

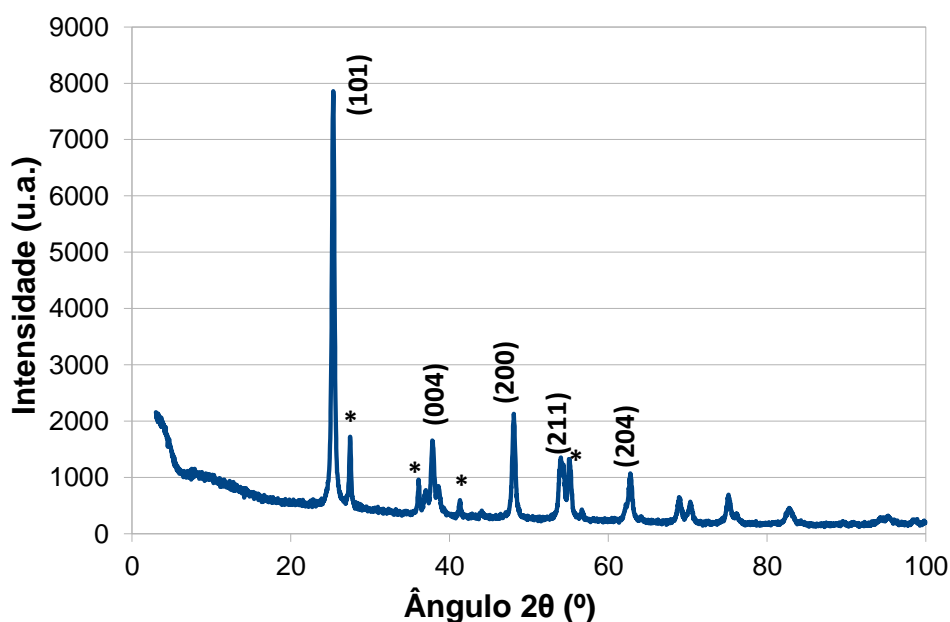


Figura 5 - Difratograma de pós do TiO₂ P25

Na figura estão indicados os principais picos de difração da anatase, identificados com correspondentes índices de Miller. Também se observaram picos de difração característicos do rutilo, identificados na figura com asterisco. A identificação foi efetuada por comparação com as fichas de difração da anatase (04-011-0664) e rutilo (01-079-5859). [41] [42] Verificou-se que os picos correspondentes à anatase tinham valores de intensidade superiores aos picos do rutilo, o que permitiu concluir que a fase da anatase

encontrava-se em maior quantidade em relação ao rutilo. O *software* do equipamento determinou uma percentagem em massa de 79% da anatase e de 21% de rutilo. Estes valores são bastante aproximados aqueles dados pelo fornecedor (80% anatase/20% rutilo).

Efetuuou-se um estudo de caracterização por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) com o objetivo de verificar o tamanho e formato das partículas de dióxido de titânio, e assim confirmar se as informações dadas pelo fornecedor correspondem ao produto recebido. A análise SEM baseia-se na utilização de feixe de elétrons para bombardear a superfície do material que estamos a analisar e, assim, conseguir imagens com ampliações bastante elevadas. A figura 6 ilustra uma imagem de microscopia do catalisador dióxido de titânio.



Figura 6 - Imagem de microscopia eletrônica de varrimento do TiO₂ P25

Verificou-se que as partículas do TiO₂ eram esféricas e, medindo algumas partículas na ilustração, conclui-se que estas possuem um diâmetro médio à volta 68 nm. Este valor não está de acordo com as especificações do fornecedor, que indicavam como diâmetro médio 21 nm.

4.2. Caracterização dos efluentes

Efetuuou-se a caracterização de cada um dos efluentes, tendo sido medida a quantidade de AOX, de CQO e o pH. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Condições iniciais dos efluentes em estudo

Efluente	AOX (mg/L)	CQO (mg/L)	pH
D0	130.2	3015	2.0
ETP	3.4	2375	12.4
ETB	5.4	1233.5	7.8

Em termos de AOX, o efluente à saída do estágio D0 tem uma carga largamente superior em relação aos restantes efluentes, que, pelo facto de serem provenientes de estágios consecutivos apresentam, valores parecidos neste parâmetro. Este valor de AOX elevado já era esperado dado que o D0 é um filtrado do estágio de branqueamento onde se utiliza cloro.

Relativamente ao parâmetro de CQO, o D0 contém igualmente a maior carga, seguido pelo efluente à entrada do tratamento primário (ETP). O efluente à entrada do tratamento biológico (ETB) já foi sujeito ao tratamento primário e, assim, apresenta o menor valor de CQO.

Como era expectável, os efluentes diferem bastante no valor de pH: o D0 é ácido, o efluente à entrada do tratamento primário é alcalino e o efluente à entrada do tratamento biológico tem caracter neutro.

4.3. Ensaios preliminares de fotocatalise

Os ensaios preliminares tiveram como objetivo analisar a resposta obtida usando o tratamento com oxidação fotocatalítica com as condições escolhidas.

As figuras 7 e 8 mostram, respetivamente, a quantidade de AOX presente no efluente D0, em relação ao tempo decorrido, e a percentagem de redução de AOX ao longo do tempo. Os valores obtidos estão incluídos na tabela A.1, no anexo A.

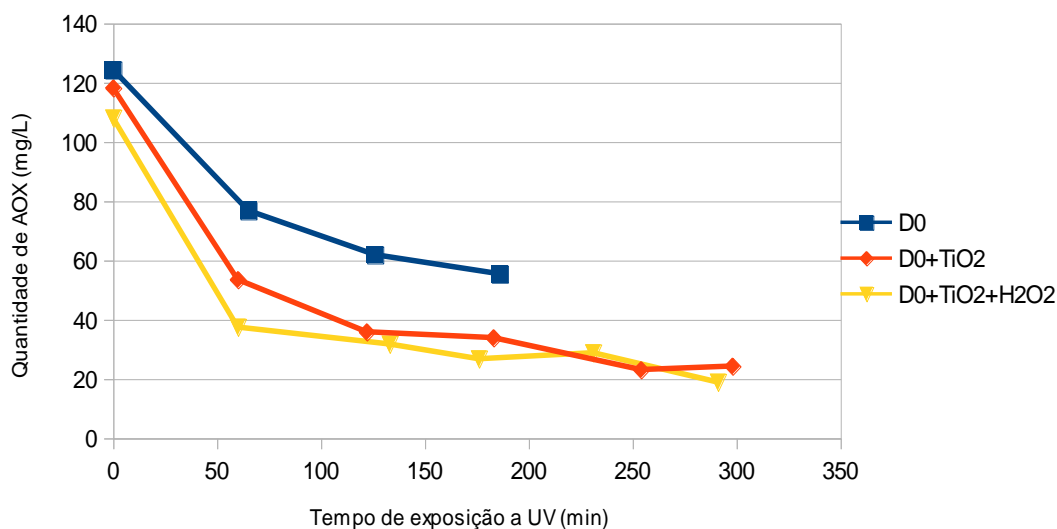


Figura 7 - Quantidade de AOX no D0 em função do Tempo de exposição

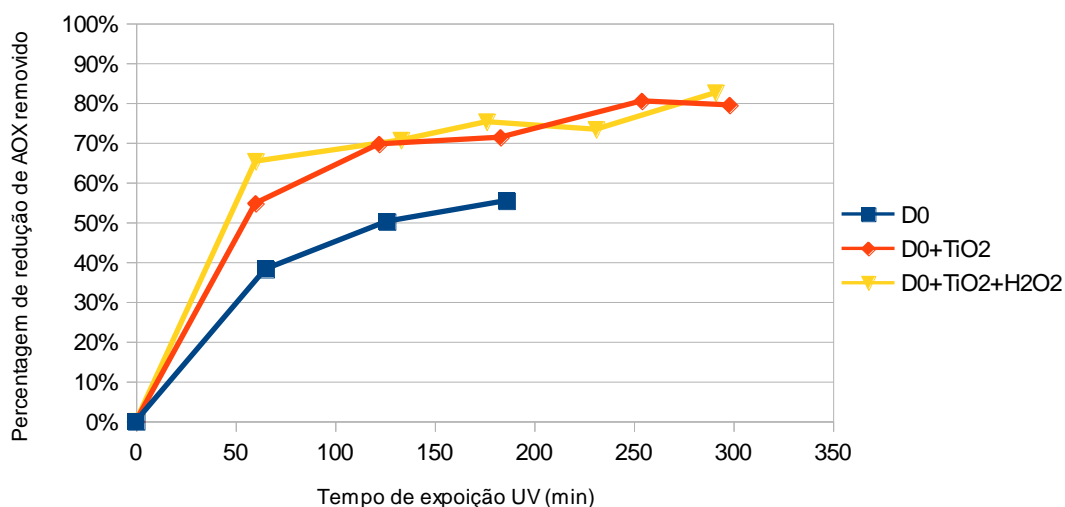


Figura 8 - Percentagem de AOX removido no D0 em função do Tempo de exposição

O efluente filtrado do estágio D0 de branqueamento, é possivelmente, de entre os vários efluentes estudados, o que apresenta maior interesse em termos de redução de AOX, não só porque apresenta uma carga de AOX bastante elevada, mas também porque é o efluente que se encontra mais a montante no processo industrial. Na ausência de catalisador, observa-se uma redução do teor de AOX de 38% após 1h de irradiação e após 3h uma redução de 55%. A adição de TiO_2 acelera a decomposição do AOX, observando-se uma redução de cerca de 55% após 1h e de 71% após 3h e transcorridas 4h de tratamento verifica-se uma redução do teor inicial de AOX em 80%. A adição de H_2O_2 tem um efeito visível na redução do AOX para tempos de exposição à radiação UV mais curtos. Concretamente, quando se utiliza TiO_2 e H_2O_2 simultaneamente observa-se um decréscimo do teor de AOX em 65% após 1h. No entanto para tempos de exposição superiores não se observam diferenças significativas devido à introdução do H_2O_2 .

Assim, os resultados destes ensaios preliminares são favoráveis, pois mostram uma boa percentagem de redução de AOX e, como se esperava, o maior impacto na carga de AOX surge na operação onde é utilizada a combinação de catalisador/agente oxidante.

As figuras 9 e 10 mostram a quantidade de AOX presente no efluente ETP, em relação ao tempo decorrido, e a percentagem de redução de AOX ao longo do tempo, respetivamente, permitindo assim ver o efeito do tempo na operação.

No ensaio sem catalisadores observou-se uma redução da quantidade de AOX de 81% após a primeira hora de tratamento. Após 4 horas de irradiação o AOX tinha sido reduzido em 94%. Catalisando a reação com dióxido de titânio, foi possível verificar uma redução de 68% passada 1 hora de irradiação, e no final do tratamento, após 5 horas, o teor de AOX tinha sido reduzido em 98%. O ensaio com a ação dióxido de titânio e peróxido de hidrogénio mostrou uma redução de 75% na primeira hora de exposição e de 99% após a 5ª hora.

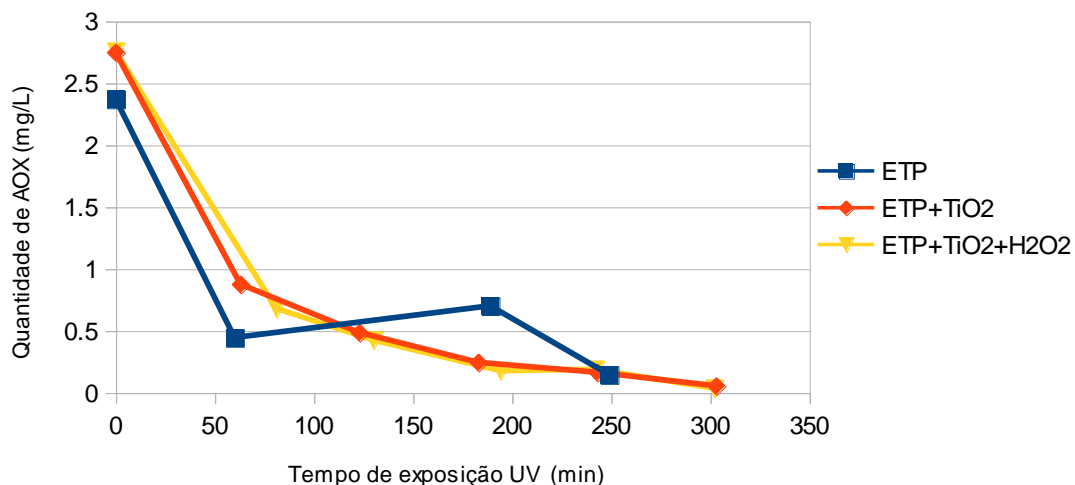


Figura 9 - Quantidade de AOX no ETP em função do Tempo de exposição

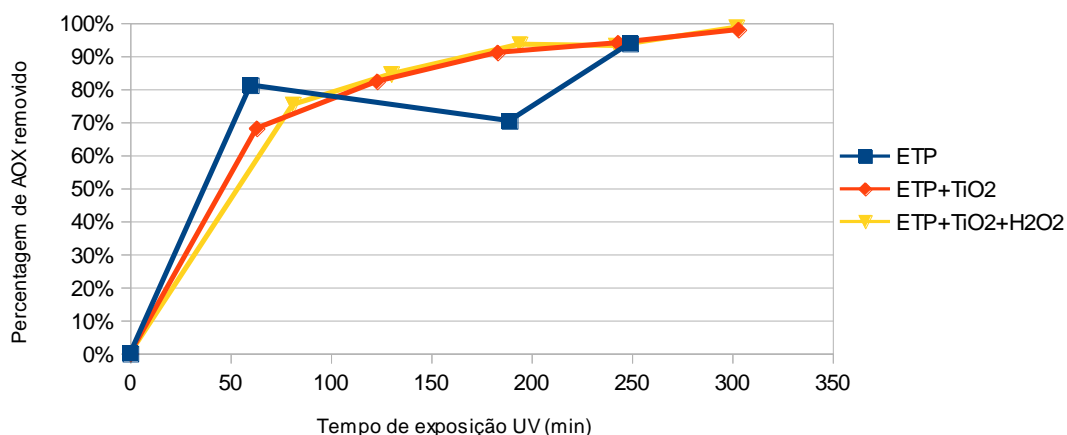


Figura 10 - Porcentagem de AOX removido no ETP em função do Tempo de exposição

O tratamento do efluente à entrada do tratamento primário apresenta a maior porcentagem de redução de AOX dos três efluentes estudados, conseguindo uma redução quase total dos compostos organoclorados do efluente. De notar porém que, de entre os 3 efluentes estudados, este era o que apresentava o teor inicial de AOX mais baixo. De um modo geral as curvas de percentagem de remoção são coincidentes. Por exemplo, para um tempo de exposição de 4 horas, observa-se uma remoção de 93-94% em todos os casos. Seria necessário efetuar réplicas dos ensaios para avaliar se há diferenças significativas no efeito dos três tratamentos.

As figuras 11 e 12 mostram a quantidade de AOX no efluente ETB, em relação ao tempo decorrido, e a percentagem de redução de AOX ao longo do tempo, respetivamente.

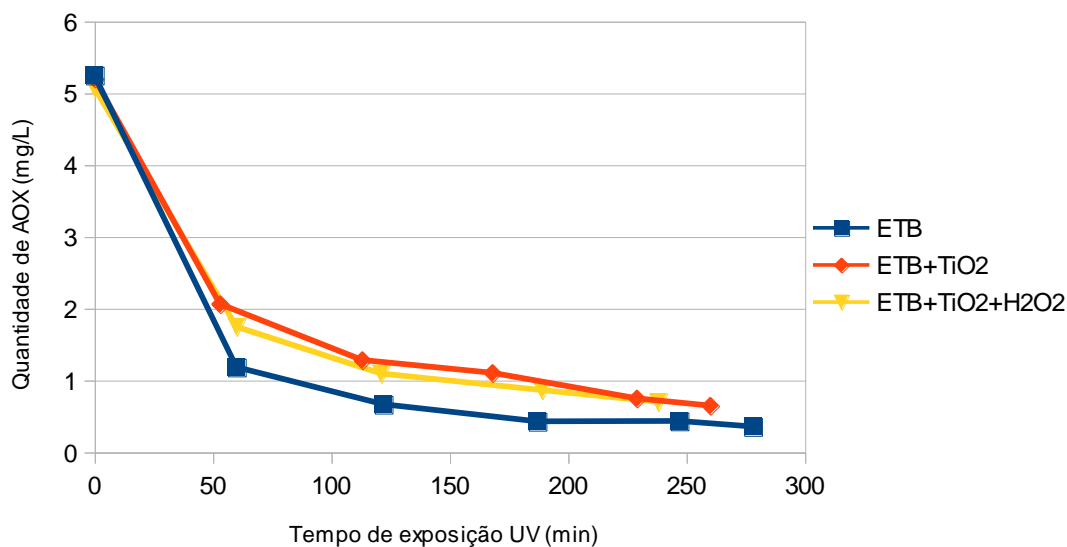


Figura 11 - Quantidade de AOX no ETB em função do Tempo de exposição

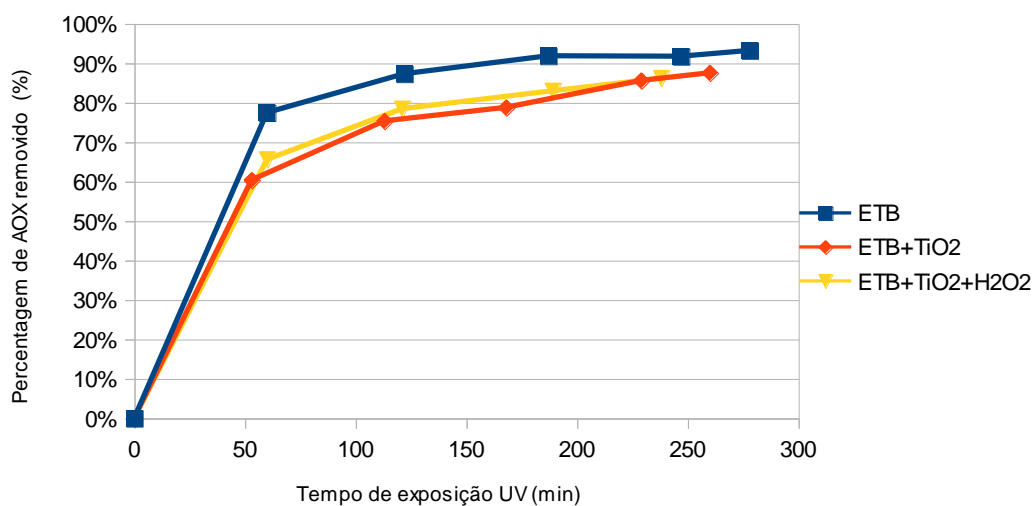


Figura 12 - Percentagem de AOX removido no ETB em função do Tempo de exposição

Verificou-se uma redução de 77% após uma hora de tratamento com radiação UV, sem a presença de catalisadores e, após cerca de 4h e meia de irradiação, 93% do teor de AOX tinha sido removido do efluente. Na fotocatalise com TiO₂ foi removido 60% do

AOX, após 1 hora, tendo a redução de AOX atingido 88% após 4 horas de exposição. No ensaio com a combinação de catalisadores, o teor de AOX foi reduzido em 66% após 1 hora de irradiação, 78% após a segunda hora, e após 4 horas de tratamento, 86% do AOX presente no efluente tinha sido removido.

Ao contrário do que se verifica com os restantes efluentes, no efluente recolhido à entrada do tratamento biológico, é promovida uma maior redução do teor de AOX quando aplicado o tratamento de fotodegradação sem a presença de catalisador, somente com ação da lâmpada de radiação ultravioleta. Isto pode demonstrar que um tratamento de radiação UV e peróxido de hidrogénio é o mais eficaz no tratamento deste efluente, pois é possível a presença de peróxido de hidrogénio residual no efluente, proveniente do estágio de branqueamento extração alcalina (EP) [7], que utiliza hidróxido de sódio reforçado com H_2O_2 , e que atuando como agente oxidante, permite aumentar a redução de compostos orgânicos adsorvíveis.

Relativamente à influência do pH na remoção de poluentes, é esperado que a fotocátalise com TiO_2 seja mais eficaz em meios com pH menor que 6.9, ainda que, para meios de pH muito ácidos, a eficácia do tratamento é inferior. [43] Analisando os valores pH dos efluentes em estudo, o efluente D0 apresenta um pH bastante ácido, de 2, o que poderá ser uma das razões pelas quais este é o efluente no qual os tratamentos de fotocátalise apresentam percentagens de redução de AOX menores.

Utilizando os mesmos ensaios, foi também analisada a variação na carga de CQO nos efluentes. Assim, as figuras 13 e 14 apresentam a quantidade de CQO, presente no efluente D0 em função ao tempo de exposição, e a percentagem de redução de CQO ao longo do tempo, respetivamente.

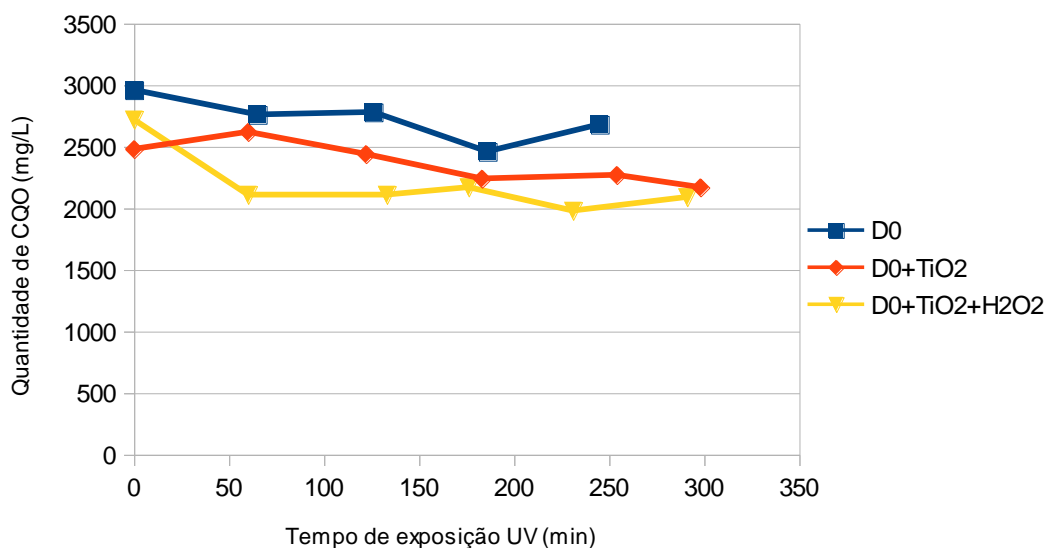


Figura 13 - Quantidade de CQO no D0 em função do Tempo de exposição

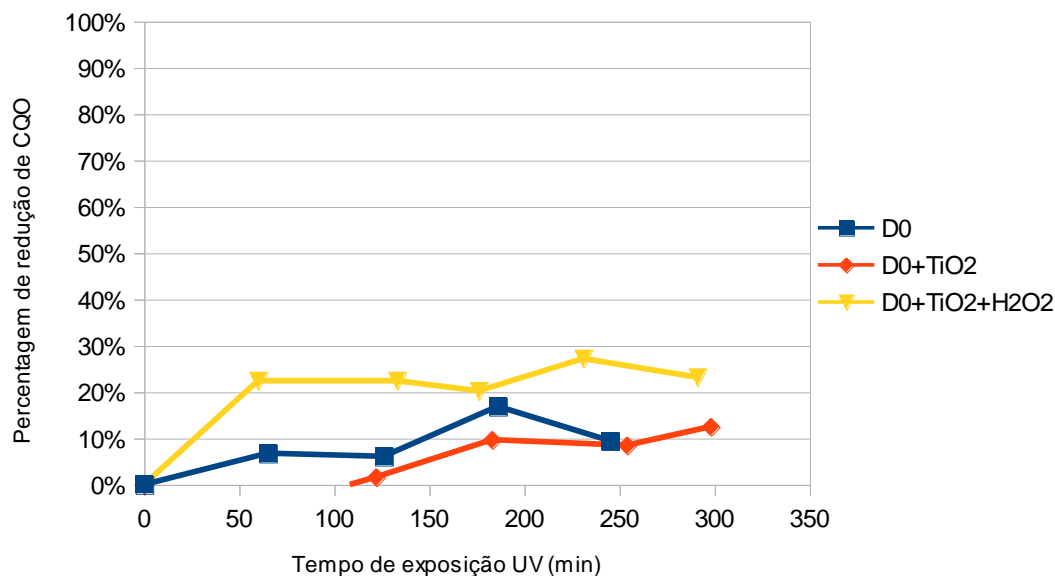


Figura 14 – Percentagem de CQO removido no D0 em função do Tempo de exposição

No tratamento não catalisado do efluente D0, observou-se uma redução de teor de CQO na ordem dos 7% após 1 hora de irradiação. Após 3 horas a redução atingiu um valor de 17%. Introduzindo TiO_2 no tratamento, apenas temos uma remoção de CQO de considerável após 3 horas de irradiação, tendo sido reduzido 10% após esse tempo. No final do tratamento o teor de CQO tinha sido reduzido em 13%. Finalmente na fotocatalise com a combinação de catalisadores observou-se uma rápida redução de CQO, tendo sido

removido 22% após 1 hora de irradiação. A maior redução aconteceu após 4 horas de tratamento com uma redução de 27%. No ensaio com efluente do estágio D0, a redução é claramente superior quando são utilizados os dois catalisadores, em relação às restantes condições, o que reforça a importância do peróxido de hidrogénio na remoção de CQO.

As figuras 15 e 16 apresentam a quantidade de CQO, presente no efluente ETP em função ao tempo de exposição, e a percentagem de redução de AOX ao longo do tempo, respetivamente.

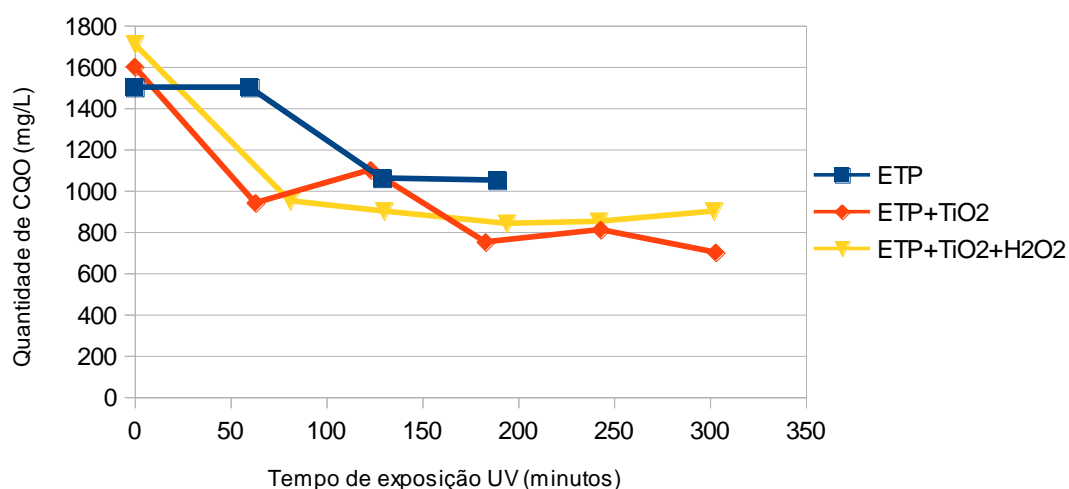


Figura 15 - Quantidade de CQO no ETP em função do Tempo de exposição

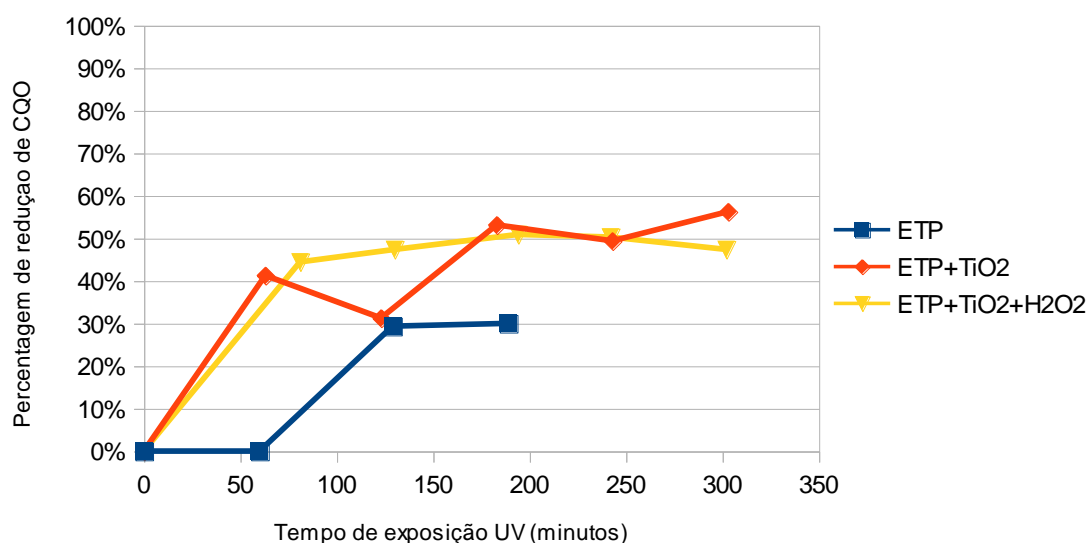


Figura 16 - Percentagem de CQO removido no ETP em função do Tempo de exposição

Para o tratamento do ETP, na ausência de TiO_2 , apenas se observa remoção a partir da primeira hora tendo atingido um valor de 30% após 2 horas de irradiação e mantendo o mesmo valor após terceira hora de tratamento. Adicionar TiO_2 , teve um impacto considerável tendo a redução atingido 41% após uma hora de fotocatalise. Após 5 horas de tratamento a redução de CQO chegou aos 56%. Por fim o tratamento com TiO_2 e H_2O_2 resultou numa redução de 44% passada a primeira hora e teve um valor máximo de 51% passadas 4 horas de irradiação. Com a exceção de alguns pontos experimentais, de um modo geral, os perfis de remoção obtidos com tratamento com TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ são muito semelhantes, obtendo-se percentagens de remoção idênticas.

As figuras 17 e 18 apresentam a quantidade de CQO, presente no efluente ETB em função ao tempo de exposição, e a percentagem de redução de AOX ao longo do tempo, respetivamente.

No tratamento do ETB foi possível verificar que o tratamento sem catalisadores apresenta a melhor resposta na primeira hora de irradiação, atingindo uma redução de 10% no final da mesma, e 14% após 3 horas. Juntando dióxido de titânio ao tratamento, observou-se uma redução de 8% após 1 hora de fotocatalise e de 13% após cerca de 4h e meia. Combinando os 2 catalisadores, pode observar-se que a redução só começava a atingir valores consideráveis após 3 horas de irradiação e com um valor de 10%. Após 4 horas de fotocatalise, a redução era de 11%. De um modo geral pode afirmar-se que a fotodegradação não é um processo efetivo na redução do teor de CQO no efluente ETB. Para todas as condições estudadas, o máximo de redução obtido foi apenas 14%.

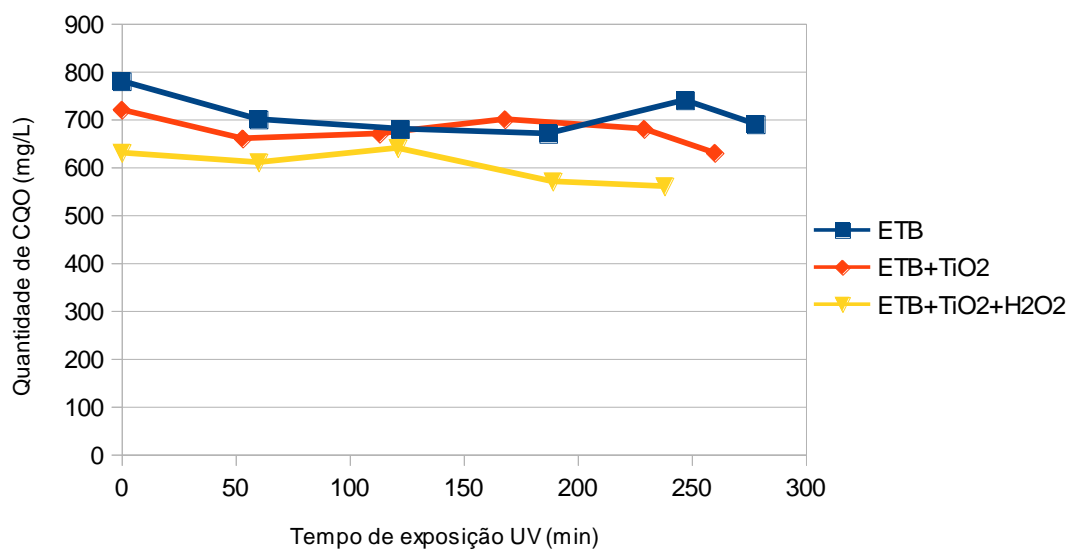


Figura 17 - Quantidade de CQO no ETB em função do Tempo de exposição

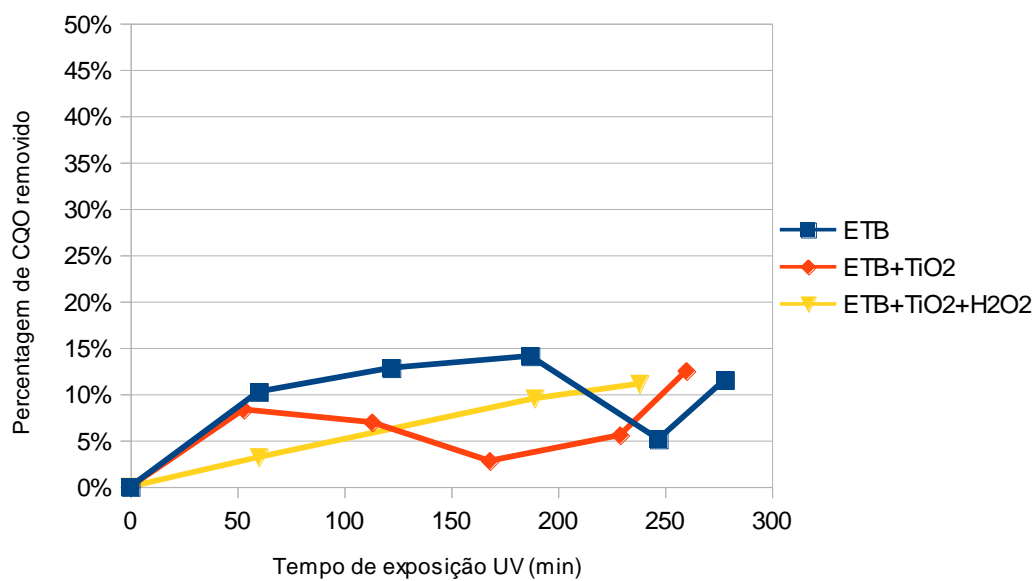


Figura 18 - Percentagem de CQO removido no ETB em função do Tempo de exposição

4.4. Otimização das condições de fotocatalise

Procedeu-se à otimização das condições de fotocatalise utilizando um método de de desenho de experiências. Neste caso, foi apenas estudado o efluente filtrado do estágio D0, pois a nível industrial, o caudal de efluente deste estágio é menor relativamente aos outros dois efluentes, e portanto o seu tratamento envolverá menos custos na produção de radiação ultravioleta e aquisição de catalisadores, caso seja planeado o *scale-up* deste trabalho. Além disso, em termos de diagrama de processo, o estágio D0 surge a montante do tratamento primário e biológico, ou seja, uma redução de AOX e CQO no estágio D0, terá impacto na composição dos efluentes a jusante, nomeadamente nos efluentes ETP e ETB. Assim, e dado que nos ensaios preliminares efetuados o tratamento do efluente D0 apresentou uma redução relevante de AOX e CQO, selecionou-se o D0 para prosseguir com o estudo de otimização.

Utilizou-se um desenho experimental direcionado para otimização do processo, tendo como objetivo encontrar os valores ótimos das concentrações de TiO_2 e de H_2O_2 (fatores) de modo maximizar a percentagem de redução de AOX e de CQO (variáveis-resposta). O método utilizado foi arranjo central composto *Box-Wilson* (CCD) [44] [45], em arranjo circunscrito, de dois fatores, que consiste numa matriz que contém três diferentes tipos de pontos experimentais: um ponto central, um conjunto de pontos fatoriais e um conjunto de pontos mais afastado do central denominados como pontos axiais. Sendo a distância entre o ponto central e os pontos fatoriais igual À unidade, a distância entre o ponto central e cada ponto axial (α), depende do número de fatores usados (k) e está representada na equação 16. A figura 19 ilustra a matriz de pontos e a tabela 5 exhibe os intervalos de concentrações que foram escolhidos para este estudo e as respetivas percentagens de redução de AOX e CQO obtidas.

$$\alpha = 2^{k*1/4} \quad (16)$$

Neste trabalho foram usados 2 fatores. Assim:

$$\alpha = 2^{2/4} = 1.41$$

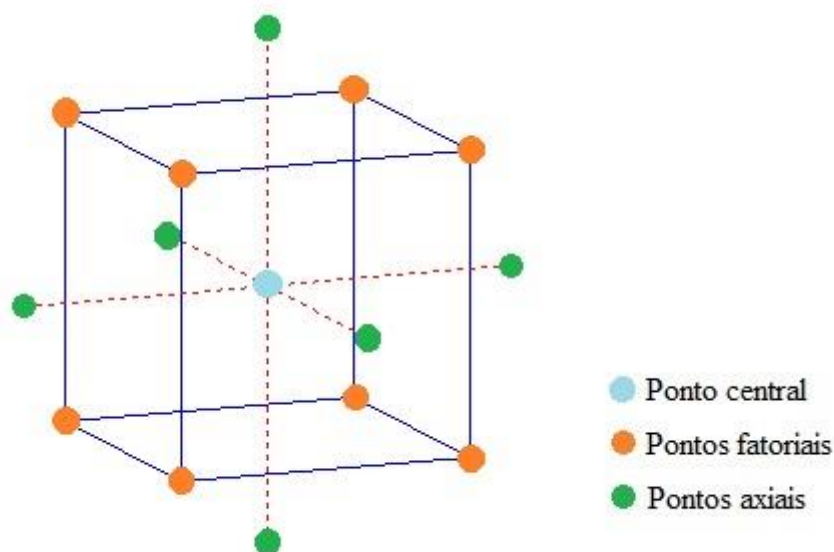


Figura 19 - Arranjo de pontos do CCD Box-Wilson

Tabela 5 - Matriz das Condições do planeamento e resultados da % de redução de AOX e CQO

X1	X2	C_TiO ₂ (g)	C_H ₂ O ₂ (mL)	Redução de AOX (%)	Redução de CQO (%)
-1	-1	0.1	0.2	64.2	7.5
1	-1	0.3	0.2	68.1	10.6
-1	1	0.1	0.8	68.7	29.8
1	1	0.3	0.8	63.8	37.6
0	0	0.2	0.5	71.7	25.3
0	0	0.2	0.5	70.9	25.7
-1.41	0	0.06	0.5	69.1	26.2
1.41	0	0.34	0.5	72.5	25.7
0	-1.41	0.2	0.08	62.9	8.0
0	1.41	0.2	0.92	68.5	39.6
0	0	0.2	0.5	69.9	22.9

A análise dos resultados utilizando o *software* STATISTICA permitiu a construção dos gráficos de superfície de resposta e curva de nível para cada uma das variáveis resposta. As figuras 20 e 21 representam estes gráficos para a variável-resposta % de redução de AOX.

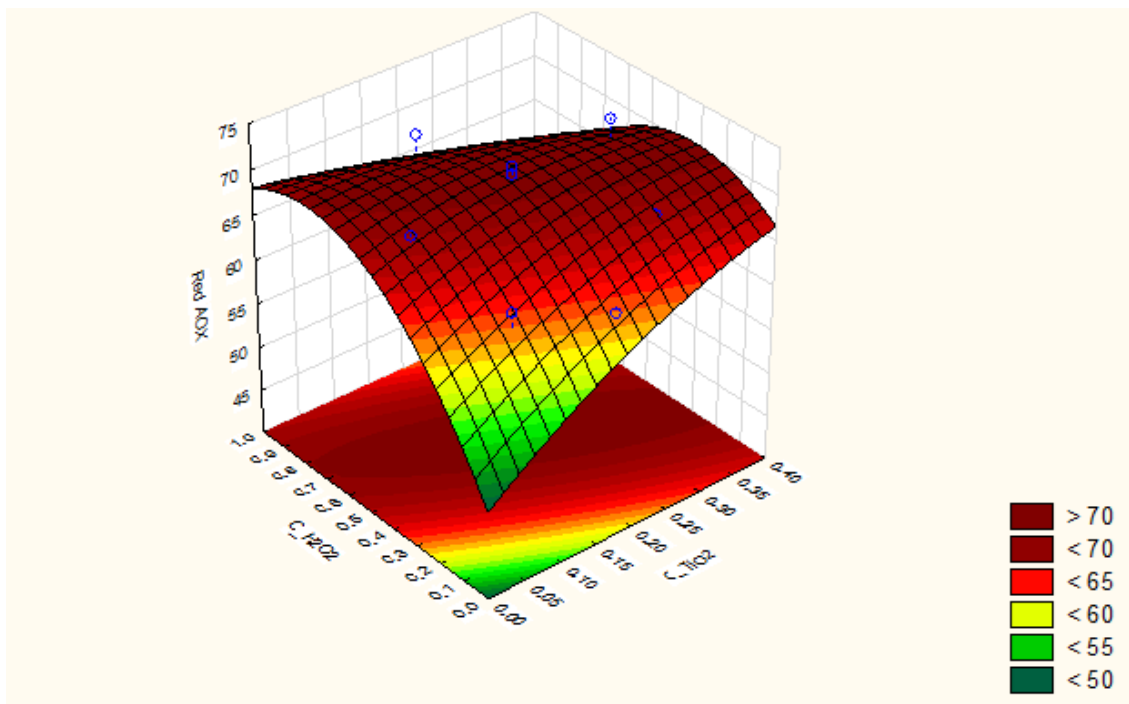


Figura 20 - Superfície de resposta em relação ao AOX

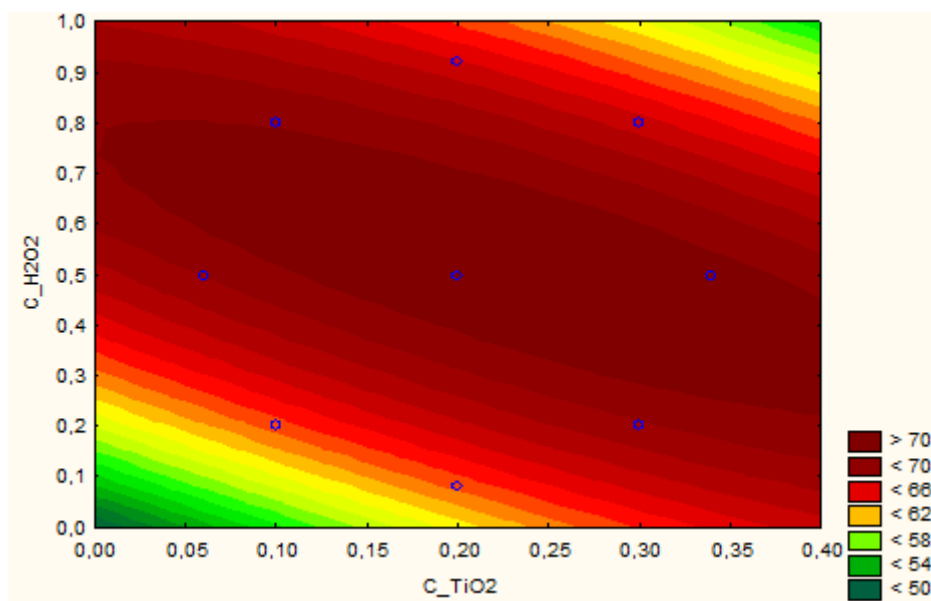


Figura 21 – Curva de nível em relação ao AOX

Na análise à redução de AOX, obteve-se um valor de R^2 de 0.7983, o que permite concluir um ajuste aceitável do modelo. A partir da equação 17, que traduz o gráfico de superfície de resposta onde x é a massa de TiO_2 (g) e y é o volume de H_2O_2 (ml), é

possível calcular as concentrações ótimas de TiO_2 e H_2O_2 . No Anexo B, estão descritos os passos de cálculo de modo a chegar às concentrações.

$$\text{Red_AOX} = 49.8441 + 64.3113 \times x + 53.085 \times y - 56.6527 \times x^2 - 73.75 \times x \times y - 34.9512 \times y^2 \quad (17)$$

Assim, após o tratamento da equação obteve-se um par de concentrações ótimas de 1.17 g/L de TiO_2 e 2.56 mL/L de H_2O_2 , para a maximização da redução do AOX.

De modo a avaliar se o modelo é adequado e verificar se existem erros detetáveis no ajuste, procedeu-se a uma análise de resíduos na forma de um gráfico de valores residuais em função de valores estimados, representado na figura 22.

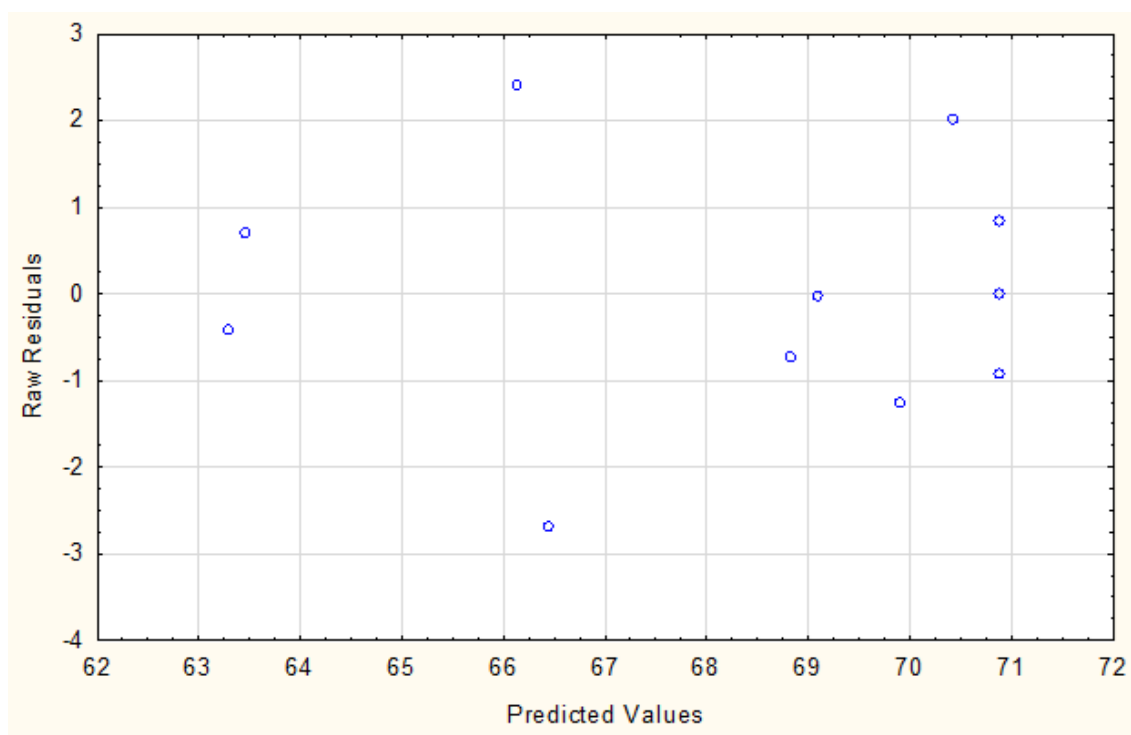


Figura 22 - Análise Residual: valores residuais em função de valores estimados no estudo de concentrações ótimas para AOX

Um gráfico de valores residuais em função de valores estimados tem um bom comportamento quando os pontos estão distribuídos uniformemente em volta da reta que corresponde ao resíduo zero, sem que exista uma concentração demasiado elevada num determinado ponto do gráfico que não seja o centro. Assim, analisando a figura 21, observou-se uma maior concentração do lado direito do gráfico, mas ainda assim verificou-se um bom comportamento do gráfico.

Seguidamente foi efetuado o mesmo estudo de desenho experimental, neste caso de modo a encontrar as concentrações que garantem uma máxima redução do CQO. A superfície de resposta e o gráfico de curva de nível da variável-resposta % redução de CQO encontra-se nas figuras 23 e 24.

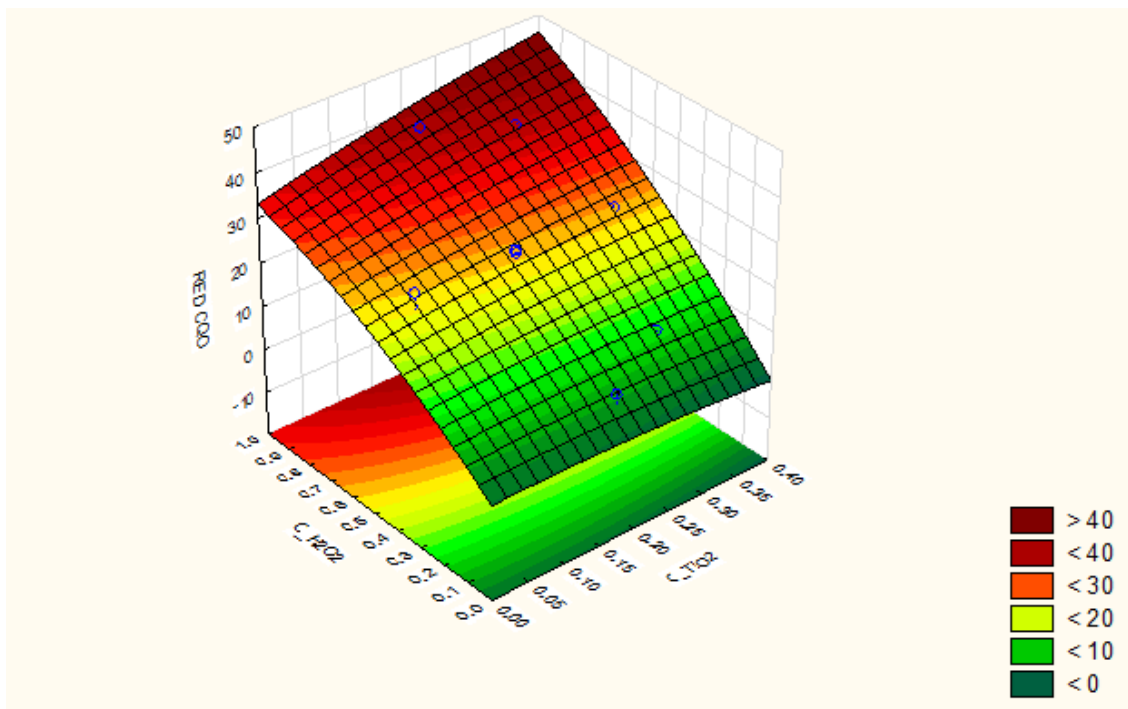


Figura 23 - Resposta de superfície em relação ao CQO

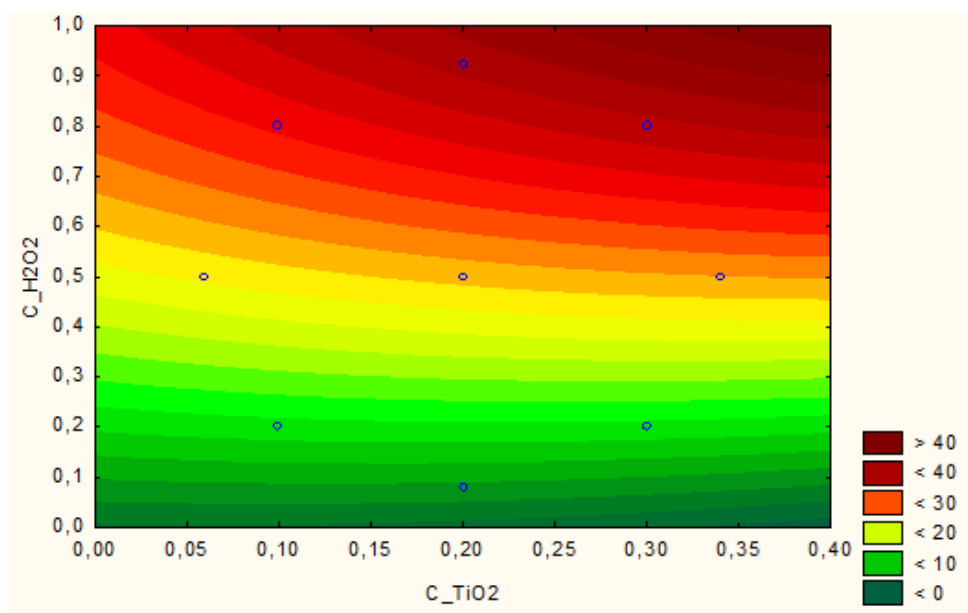


Figura 24 – Curva de nível em relação ao CQO

A superfície de resposta é descrita pela equação 18.

$$Red_{CQO} = 1.6556 + 3.0257 \times x + 46.5263 \times y - 25.3673 \times x^2 + 39.5 \times x \times y - 15.0635 \times y^2 \quad (18)$$

Na análise à redução de CQO, o valor de R^2 obtido foi 0.9599, o que mostra um ajuste bastante bom do modelo de resposta de superfície aos valores obtidos, e analisando os perfis de resposta, destacou-se uma zona com melhor capacidade de redução. É possível verificar que as melhores concentrações para este caso encontram-se quando as concentrações de catalisadores são máximas. Assim, no intervalo estudado conclui-se que as concentrações que garantem uma maior redução da percentagem de CQO é 1.7 g/L de TiO_2 e 4.6 mL/L de H_2O_2 .

Procedeu-se também à análise de resíduos para o caso das concentrações ótimas para o CQO, que está representada na figura 25.

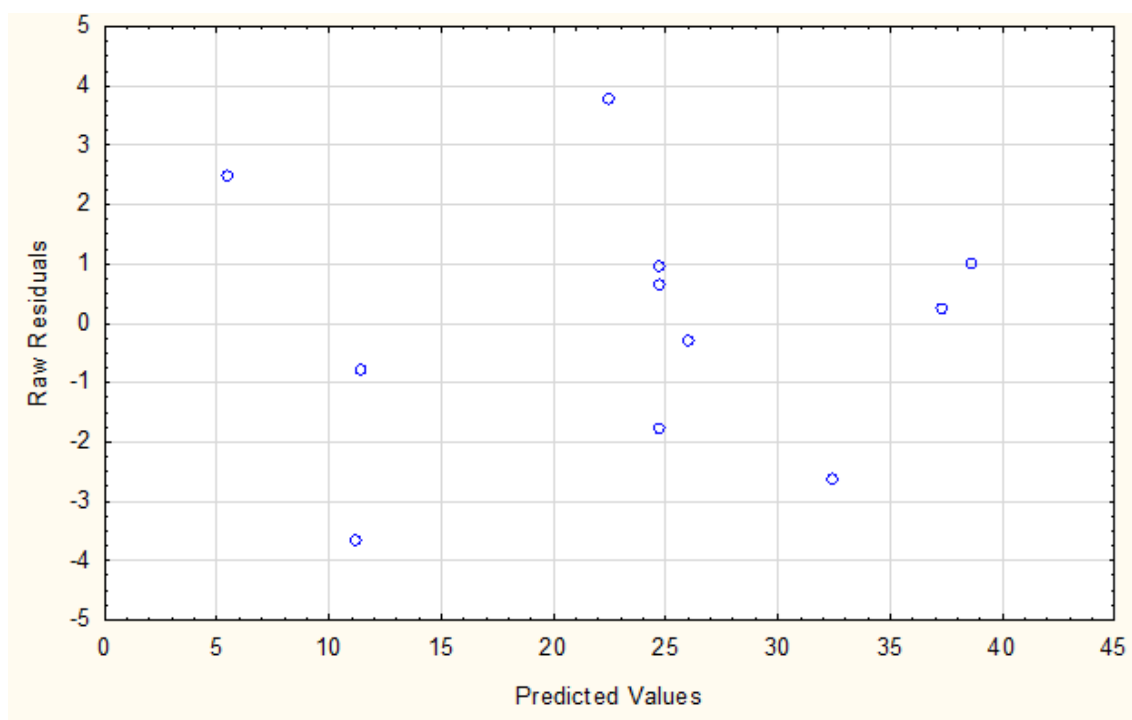


Figura 25 - Análise Residual: valores residuais em função de valores estimados no estudo de concentrações ótimas para CQO

Verificou-se que os pontos do gráfico estão distribuídos aleatoriamente e não existe concentrações elevadas nos extremos do gráfico, o que revela um bom comportamento no gráfico de análise de resíduos relativo à redução do CQO.

4.5. Efeito do tempo e temperatura de tratamento para as condições otimizadas

Outros aspetos a ter em conta quando é planeado o *scale-up* do processo de tratamento dos efluentes são o tempo de tratamento e temperatura do efluente. À escala industrial, o volume de efluente a tratar é muito grande e uma fábrica de produção de pasta e papel opera normalmente em contínuo. Assim, e, caso o tratamento necessite de tempos de exposição longos, seria necessário armazenar os efluentes em tanques com capacidades elevadas, o que não seria economicamente viável. De modo a resolver este problema nesta secção do trabalho estudou-se o efeito da oxidação fotocatalítica na concentração de AOX e de CQO apenas na primeira hora de operação, de modo a verificar se existe uma boa resposta nos primeiros minutos do tratamento.

A temperatura de operação é outro parâmetro a ser ajustado. Os ensaios anteriores, descritos nas secções 4.3 e 4.4, foram realizados a temperaturas no intervalo 20°C-30°C. No entanto, o efluente que circula na fábrica de pasta e de papel encontra-se a uma temperatura de aproximadamente 60°C e, por essa razão, estes ensaios foram realizados a temperaturas próximas das da fábrica. As tabelas no anexo C mostram os resultados obtidos. As figuras 26 e 27 mostram a variação da redução de AOX e CQO a 60°C, em diferentes condições: sem adição de TiO₂ e H₂O₂, e com as quantidades de TiO₂ e H₂O₂ para maximizar a redução de AOX e de CQO que foram determinadas na secção 4.4.

Durante os ensaios a temperatura variou entre 55 e 65°C, tal como indicado nas tabelas C.1 a C.3 do anexo C.

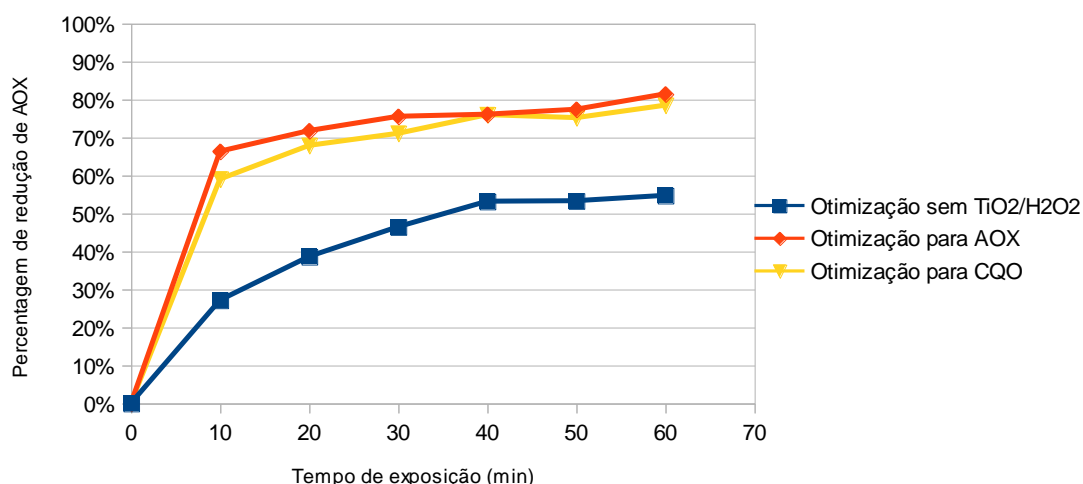


Figura 26- Percentagem de Redução de AOX em condições otimizadas em função do tempo de exposição

No tratamento por fotólise, isto é, na ausência de TiO_2 e H_2O_2 , observa-se uma redução de AOX de 30% logo após os primeiros dez minutos e após 20 minutos de tratamento, cerca de 40% da carga de AOX presente no efluente já tinha sido removida. Avaliando o declive da curva, verifica-se que a velocidade de degradação do AOX é mais rápida nos primeiros 10 minutos de tratamento, diminuindo depois. A partir dos 40 minutos não se observa variação do teor de AOX. De notar que a 60°C, a redução de AOX após 1h é de 55%, enquanto que à temperatura ambiente era de 40% (Figura 7) o que mostra que o aumento de temperatura acelera a degradação do AOX em condições de fotólise.

Para o tratamento com condições otimizadas para redução de AOX, verifica-se um aumento considerável na redução de AOX, em relação ao tratamento de fotólise. A degradação é também maior nos primeiros 10 minutos de exposição onde, para este caso, o teor de AOX é reduzido em 66%. A degradação é mais lenta a partir deste ponto e atinge os 81% decorridos 60 minutos. No tratamento a temperatura ambiente, o teor de AOX tinha sido reduzido em 65% após uma hora de exposição, o que reforça que a utilização de concentrações otimizadas e o aumento de temperatura têm um impacto positivo na degradação.

No caso do tratamento com condições otimizadas para redução de CQO, observa-se também uma redução bastante acentuada nos primeiros 10 minutos de operação com cerca de 60% do AOX presente na amostra removido. Após 60 minutos de tratamento o

teor AOX tinha sido reduzido em 78%. O tratamento nestas condições, apesar de ter sido efetuado com concentrações de TiO_2 e H_2O_2 mais elevadas resulta, como esperado, em percentagens de redução um pouco menores em relação ao tratamento otimizado para AOX.

No caso do CQO (Figura 27), em condições de fotólise, a redução apenas começa a surgir, a partir dos 50 minutos de tratamento e após 1 h observa-se apenas uma redução de 5%, valor idêntico ao obtido na fotólise realizada à temperatura ambiente (Figura 13). É possível assim concluir que a simples fotólise não é efetiva na redução do CQO, nas condições testadas.

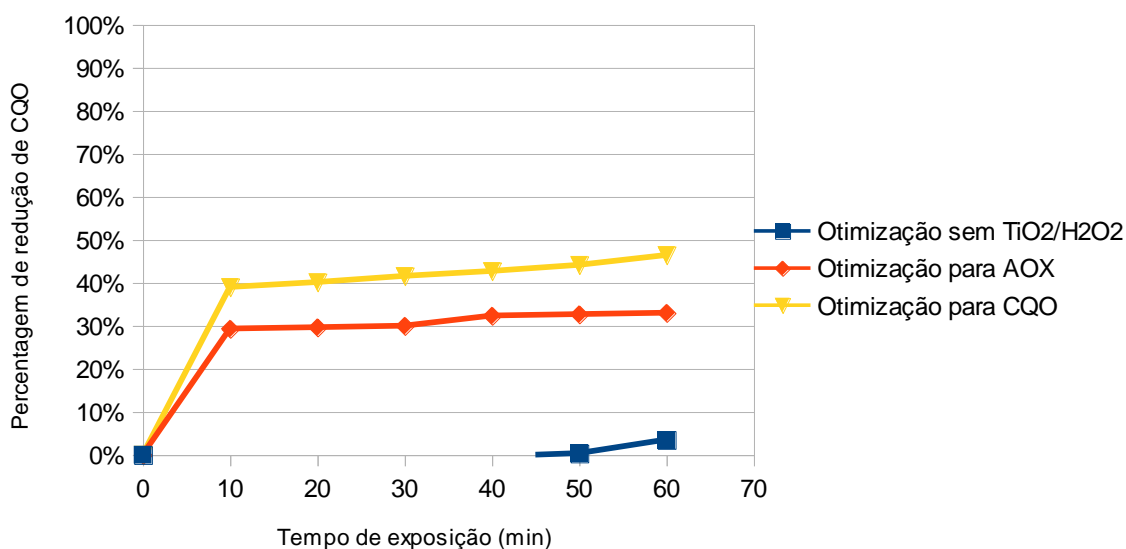


Figura 27- Percentagem de Redução de CQO em condições otimizadas em função do tempo de exposição

Para as condições de tratamento otimizadas para o AOX, observa-se uma redução de 29% de CQO nos primeiros 10 minutos de operação, sendo que a redução é mínima nos 50 minutos seguintes, atingindo um valor de 33% após uma hora de tratamento. Como esperado, o tratamento com condições otimizadas para remoção de CQO apresenta melhores resultados na diminuição do teor de CQO, com 39% de redução nos primeiros 10 minutos e 46% de redução após uma hora.

Estes resultados sugerem que, do ponto de vista económico, poderá ser mais vantajoso fazer o tratamento utilizando as condições otimizadas para o AOX dado que as

concentrações de TiO_2 e H_2O_2 são menores do que as necessárias para a otimização de redução do CQO e, em termos de resultados, permitem uma redução do AOX ligeiramente superior e uma redução de CQO apenas 10% menor que a verificada com as condições otimizadas para o CQO.

Conclusões e Perspetivas de trabalho futuro

Após a realização deste trabalho observa-se que o objetivo de estudar a remoção de AOX e CQO através de fotocatalise com radiação UV foi atingido. O estudo preliminar em três efluentes com composição e valores de pH diferentes (D0, ETP e ETB) mostra que é possível reduzir o teor de AOX por fotodegradação com radiação UV à temperatura ambiente e que no caso do D0 esta fotodegradação é acelerada e mais efetiva na presença do catalisador TiO_2 e do agente oxidante H_2O_2 . Porém, nas condições testadas, a fotodegradação, mesmo na presença de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, parece ser menos eficiente na redução do CQO, observando-se a seguinte tendência em termos de % de CQO removido: $\text{ETP} > \text{D0} > \text{ETB}$.

Foi também efetuada uma aproximação de tratamento à escala industrial, efetuando a fotocatalise à temperatura dos efluentes no processo de produção (60°C) e diminuindo o tempo de tratamento de modo que possam ser tratados efluentes com volumes elevados sem necessidade de armazenamento muito prolongado. Conclui-se que a remoção do AOX é possível e atinge valores interessantes (30% após 10 minutos) mesmo quando se opera em condições de fotólise não catalisada. No caso da remoção do CQO é necessário a utilização de catalisador. Nas condições otimizadas para o AOX observou-se uma remoção de 66% de AOX e de 29% de CQO após 10 minutos de tratamento, face a uma redução de 59% de AOX e de 39% de CQO, utilizando as condições otimizadas para o CQO. Dado que no primeiro caso a concentração de catalisador e de agente oxidante é menor, essa parece ser a solução mais vantajosa economicamente.

Este tipo de tratamento mostra ser uma alternativa viável, ainda que logisticamente mais difícil que por em vigor, aos tratamentos com lamas ativadas, atualmente utilizados na indústria de pasta e papel, principalmente se, no futuro, a legislação se tornar mais rígida, e exigir que os efluentes despejados no meio ambiente tenham concentrações mais baixas de poluentes.

Concluindo o trabalho, recomenda-se que, através de estudo de desenho experimental, se determine as concentrações ótimas de TiO_2 e H_2O_2 , para a eliminação de AOX e CQO, quando o tratamento de fotodegradação é efetuado à temperatura do efluente nas condições industriais e para menor tempo de exposição à radiação UV.

Referências Bibliográficas

- [1] CELPA, “História e Objetivos.” [Online]. Available: <http://www.celipa.pt/historia-e-objectivos/>.
- [2] CELPA, “Economia.” [Online]. Available: <http://www.celipa.pt/economia/>.
- [3] The Navigator Company, “História.”
- [4] RAIZ, “Informações.” [Online]. Available: <http://www.raiz-iifp.pt/informacoes.html>.
- [5] “The Pulp and Paper Making Processes,” 1989.
- [6] D. Pokhrel and T. Viraraghavan, “Treatment of pulp and paper mill wastewater — a review,” vol. 333, pp. 37–58, 2004.
- [7] M. Suhr, G. Klein, I. Kourti, M. R. Gonzalo, G. G. Santonja, S. Roudier, and L. D. Sancho, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp , Paper and Board*. 2015.
- [8] D. V Savant, R. Abdul-rahman, and D. R. Ranade, “Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater,” vol. 97, pp. 1092–1104, 2006.
- [9] Jornal Oficial da União Europeia, “2014/687/UE: Decisão de Execução da Comissão, de 26 de setembro de 2014 , que estabelece as conclusões sobre as melhores técnicas disponíveis (MTD) para a produção de pasta de papel, papel e cartão, nos termos da Diretiva 2010/75/UE do Parlamento Europeu ,” 2014.
- [10] M. A. Quiroz, E. R. Bandala, and C. A. Martínez-huitle, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media,” 2007.
- [11] C. C. A. Loures, M. A. K. Alcântara, H. J. I. Filho, A. C. S. C. Teixeira, F. T. Silva, T. C. B. Paiva, and G. R. L. Samanamud, “Advanced Oxidative Degradation Processes : Fundamentals and Applications,” vol. 5, no. March, pp. 102–120, 2013.

- [12] J. M. Poyatos, M. M. Muñoz, and M. C. Almecija, “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : State of the Art,” pp. 187–204, 2010.
- [13] D. Hermosilla, N. Merayo, and A. Gascó, “The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry : a review,” 2014.
- [14] D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin, and J. La[^], “Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor,” vol. 50, pp. 259–269, 2004.
- [15] E. C. Catalkaya and F. Kargi, “Color , TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes : A comparative study,” vol. 139, pp. 244–253, 2007.
- [16] M. Xu, Q. Wang, and Y. Hao, “Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process,” vol. 148, pp. 103–109, 2007.
- [17] Bart Van Zeghbroeck, “Principles of Semiconductor Devices,” 2006. .
- [18] P. Kumar, S. Kumar, N. K. Bhardwaj, and S. Kumar, “Titanium dioxide photocatalysis for the pulp and paper industry wastewater treatment,” vol. 4, no. 3, 2011.
- [19] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, and I. S. Moon, “JOURNAL REVIEW A review on UV / TiO₂ photocatalytic oxidation process,” vol. 25, no. 1, pp. 64–72, 2008.
- [20] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, “TiO₂ Photocatalysis : A Historical Overview and Future Prospects,” vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2006.
- [21] P. Kumar, S. Kumar, and N. K. Bhardwaj, “Advanced Oxidation of ECF Bleaching Wastewater Using TiO₂ Photocatalysis,” vol. 3, no. 5, pp. 1–6, 2012.
- [22] M. M. Haque, D. Bahnemann, and M. Muneer, “Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants : Mechanisms and Kinetics,” vol. 3, 2003.
- [23] M. Umar and H. A. Aziz, “Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water,” 2013.
- [24] E. C. Catalkaya and F. K. Ã, “Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent

- for TOC and toxicity removals,” vol. 87, pp. 396–404, 2008.
- [25] T. C. F. Silva, C. M. Silva, C. Reis, C. R. Bellato, and L. A. Lucia, “Application of Photo-oxidative Processes for the Remediation of Bleached Kraft Pulp Effluent,” pp. 11214–11220, 2010.
- [26] G. de A. Coelho, R. Weinschutz, M. J. Dallavalli, and Á. L. Mathias, “FOTODEGRADAÇÃO HETEROGÊNEA DE EFLUENTE DE POLPA KRAFT BRANQUEADA COM CLORO,” pp. 927–934.
- [27] A. Dahm and L. A. Lucia, “Titanium Dioxide Catalyzed Photodegradation of Lignin in Industrial Effluents,” pp. 7996–8000, 2004.
- [28] N. Klammerth, S. Malato, A. Agu, and A. Ferna, “Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents : A comparison,” vol. 7, 2012.
- [29] P. Kumar, S. Kumar, and N. K. Bhardwaj, “Photocatalytic oxidation of elemental chlorine free bleaching effluent with UV / TiO₂,” vol. 6, pp. 300–304, 2011.
- [30] P. Kumar, S. Kumar, N. K. Bhardwaj, and A. K. Choudhary, “Advanced Oxidation of Pulp and Paper Industry Effluent,” vol. 15, 2011.
- [31] S. K. Kansal, M. Singh, and D. Sud, “Effluent quality at kraft / soda agro-based paper mills and its treatment using a heterogeneous photocatalytic system,” vol. 228, pp. 183–190, 2008.
- [32] B. Ahmed, H. Mohamed, E. Limem, and B. Nasr, “Degradation and Mineralization of Organic Pollutants Contained in Actual Pulp and Paper Mill Wastewaters by a UV / H₂ O₂ Process,” pp. 3370–3379, 2009.
- [33] A. Khatee and G. A. Mansoori, *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*. 2012.
- [34] H. Shi, R. Magaye, V. Castranova, and J. Zhao, “Titanium dioxide nanoparticles : a review of current toxicological data,” 2013.
- [35] M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. Garcia-tenorio, and F. Vaca, “A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment,” no. May, pp. 441–458, 2014.
- [36] The Essential Chemical Industry online, “Titanium Dioxide.”

- [37] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, S. P. Group, D. Energia, and I. Informazione, *Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst*. 2013.
- [38] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill, “Why is anatase a better photocatalyst TiO₂ films,” pp. 1–8, 2014.
- [39] “ISO 9562_2004.pdf.” .
- [40] “ISO 6060_1989.pdf.” .
- [41] ICDD - International Centre for Diffraction Data, “PDF - 04-011-0664, Ficha de difração da anatase,” 2016.
- [42] ICDD - International Centre for Diffraction Data, “PDF - 01-079-5859, Ficha de difração do rutilo,” pp. 3–4, 2016.
- [43] U. Ibrahim and A. Halim, “Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide : A review of fundamentals , progress and problems,” vol. 9, pp. 1–12, 2008.
- [44] L. Wang, G. Vining, S. Kowalski, J. P. Morgan, and L. Wang, “Recommendations for Design Parameters for Central Composite Designs with Restricted Randomization Recommendations for Design Parameters for Central Composite Designs with Restricted Randomization,” 2006.
- [45] “NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods,” 2012. [Online]. Available: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3361.htm>.

Anexos

Anexo A - Tabelas de Resultados dos ensaios preliminares

Tabela A.1 - Resultados dos ensaios preliminares para redução de AOX com efluente D0

TiO_2 (mg)	H_2O_2 (mL)	Exposição UV (min)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)
0	0	0	124.34	0%
0	0	65	76.82	38.2%
0	0	126	61.91	50.2%
0	0	186	55.43	55.4%
0.2	0	0	118.21	0%
0.2	0	60	53.49	54.8%
0.2	0	122	35.86	69.7%
0.2	0	183	33.87	71.4%
0.2	0	254	23.1	80.5%
0.2	0	298	24.3	79.4%
0.2	0.5	0	108.04	0%
0.2	0.5	60	37.47	65.3%
0.2	0.5	133	31.73	70.6%
0.2	0.5	176	26.76	75.2%
0.2	0.5	231	28.8	73.3%
0.2	0.5	291	18.88	82.5%

Tabela A.2 - Resultados dos ensaios preliminares para redução de AOX com efluente ETP

TiO_2 (mg)	H_2O_2 (mL)	Exposição UV (min)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)
0	0	0	2.37	0%
0	0	60	0.44	81.2%
0	0	189	0.7	70.4%
0	0	249	0.15	93.9%
0.2	0	0	2.75	0%
0.2	0	63	0.88	68.2%
0.2	0	123	0.49	82.3%
0.2	0	183	0.24	91.1%
0.2	0	243	0.16	94.0%
0.2	0	303	0.05	98.0%
0.2	0.5	0	2.76	0%
0.2	0.5	81	0.68	75.3%
0.2	0.5	130	0.42	84.6%
0.2	0.5	194	0.18	93.6%
0.2	0.5	242	0.19	93.2%
0.2	0.5	302	0.04	98.7%

Tabela A.3 - Resultados dos ensaios preliminares para redução de AOX com efluente ETB

<i>TiO₂</i> (mg)	<i>H₂O₂</i> (mL)	Exposição UV (min)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)
0	0	0	5.25	0%
0	0	60	1.18	77.5%
0	0	122	0.67	87.3%
0	0	187	0.43	91.9%
0	0	247	0.43	91.8%
0	0	278	0.36	93.2%
0.2	0	0	5.2	0%
0.2	0	53	2.06	60.4%
0.2	0	113	1.28	75.4%
0.2	0	168	1.1	78.8%
0.2	0	229	0.75	85.6%
0.2	0	260	0.65	87.6%
0.2	0.5	0	5.07	0%
0.2	0.5	60	1.75	65.6%
0.2	0.5	121	1.09	78.4%
0.2	0.5	189	0.86	83.0%
0.2	0.5	238	0.7	86.2%

Tabela A.4 - Resultados dos ensaios preliminares para redução de CQO com efluente D0

<i>TiO₂</i> (mg)	<i>H₂O₂</i> (mL)	Exposição UV (min)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)
0	0	0	2960	0%
0	0	65	2760	6.8%
0	0	126	2780	6.1%
0	0	186	2460	16.9%
0	0	245	2680	9.5%
0.2	0	0	2480	0%
0.2	0	60	2620	-5.7%
0.2	0	122	2440	1.6%
0.2	0	183	2240	9.7%
0.2	0	254	2270	8.5%
0.2	0	298	2170	12.5%
0.2	0.5	0	2720	0%
0.2	0.5	60	2110	22.4%
0.2	0.5	133	2110	22.4%
0.2	0.5	176	2170	20.2%
0.2	0.5	231	1980	27.2%
0.2	0.5	291	2090	23.2%

Tabela A.5 - Resultados dos ensaios preliminares para redução de CQO com efluente ETP

TiO_2 (mg)	H_2O_2 (mL)	Exposição UV (min)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)
0	0	0	1500	0%
0	0	60	1500	0%
0	0	129	1060	29.33%
0	0	189	1050	30.00%
0.2	0	0	1600	0%
0.2	0	63	940	41.3%
0.2	0	123	1100	31.3%
0.2	0	183	750	53.1%
0.2	0	243	810	49.4%
0.2	0	303	700	56.3%
0.2	0.5	0	1710	0%
0.2	0.5	81	950	44.4%
0.2	0.5	130	900	47.4%
0.2	0.5	194	840	50.9%
0.2	0.5	242	850	50.3%
0.2	0.5	302	900	47.4%

Tabela A.6 - Resultados dos ensaios preliminares para redução de CQO com efluente ETB

TiO_2 (mg)	H_2O_2 (mL)	Exposição UV (min)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)
0	0	0	720	0%
0	0	60	660	8.3%
0	0	122	670	6.9%
0	0	187	700	2.8%
0	0	247	680	5.6%
0	0	278	630	12.5%
0.2	0	0	780	0%
0.2	0	53	700	10.3%
0.2	0	113	680	12.8%
0.2	0	168	670	14.1%
0.2	0	229	740	5.1%
0.2	0	260	690	11.5%
0.2	0.5	0	630	0%
0.2	0.5	60	610	3.2%
0.2	0.5	121	640	-1.6%
0.2	0.5	189	570	9.5%
0.2	0.5	238	560	11.1%

Anexo B - Cálculo das concentrações ótimas para redução do AOX:

De maneira a calcular as concentrações para maximizar a redução do AOX foi necessário derivar parcialmente a equação do gráfico de superfície de resposta em ordem a x e y:

$$Red_{AOX} = 49.8441 + 64.3113 \times x + 53.085 \times y - 56.6527 \times x^2 - 73.75 \times x \times y - 34.9512 \times y^2 \quad (B. 1)$$

$$\frac{d}{dx}(Red_{AOX}) = -113.305 x - 73.75 y + 64.3113$$

$$\frac{d}{dy}(Red_{AOX}) = -73.75 x - 69.9024 y + 53.085$$

Igualaram-se as duas equações a zero e, resolvendo o sistema, determinaram-se os valores de x e y que correspondem aos valores da massa de TiO_2 e ao volume de H_2O_2 para um volume de efluente de 200mL:

$$x = 0.233955 \text{ g } TiO_2$$

$$y = 0.512584 \text{ ml } H_2O_2$$

As concentrações ótimas serão então:

$$0.233955 \frac{\text{g } TiO_2}{200 \text{ mL}} = 1.17 \text{ g/L}$$

$$0.512584 \frac{\text{ml } H_2O_2}{200 \text{ mL}} = 2.56 \text{ ml/L}$$

Anexo C - Tabelas de Resultados dos ensaios de estudo de tempo e temperatura

Tabela C.1 - Resultados do ensaio em condições otimizadas sem catalisador/co-catalisador

TiO₂ (g)	H₂O₂ (mL)	Exposição UV (min)	Temperatura (°C)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)	CQO (mg/L)	Redução CQO (%)
0	0	0	56.9	122.6	0%	2860	0%
0	0	10	58.3	89.3	27.2%	2910	-1.8%
0	0	20	58.9	75.3	38.6%	2890	-1.1%
0	0	30	53.8	65.6	46.5%	2900	-1.4%
0	0	40	61.5	57.4	53.2%	2870	-0.4%
0	0	50	65.0	57.2	53.3%	2850	0.4%
0	0	60	60.5	55.5	54.7%	2760	3.5%

Tabela C.2 - Resultados do ensaio em condições otimizadas com concentrações ótimas para AOX

TiO₂ (g)	H₂O₂ (mL)	Exposição UV (min)	Temperatura (°C)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)	CQO (mg/L)	Redução CQO (%)
0	0	0	57.3	113.64	0.00%	2970	0%
0	0	10	58.8	38.23	66.4%	2100	29.3%
0	0	20	56.9	32.06	71.8%	2090	29.6%
0	0	30	55.1	27.79	75.5%	2080	30.0%
0	0	40	57.0	27.18	76.1%	2010	32.3%
0	0	50	64.5	25.67	77.4%	2000	32.7%
0	0	60	64.8	21.07	81.5%	1990	33.0%

Tabela C.3 - Resultados do ensaio em condições otimizadas com concentrações ótimas para CQO

TiO₂ (g)	H₂O₂ (mL)	Exposição UV (min)	Temperatura (°C)	AOX (mg/L)	Redução AOX (%)	CQO (mg/L)	Redução CQO (%)
0	0	0	56.9	109.41	0%	3490	0%
0	0	10	58.3	44.82	59.0%	2130	39.0%
0	0	20	58.9	35.15	67.9%	2090	40.1%
0	0	30	53.8	31.65	71.1%	2040	41.6%
0	0	40	61.5	26.29	76.0%	2000	42.7%
0	0	50	65.0	27.16	75.2%	1950	44.1%
0	0	60	60.5	23.55	78.5%	1870	46.4%